

**Über tertiäre Alkylhydroperoxyde
und ihre Verwendung
als Initiatoren zur Blockpolymerisation
von Methylmethacrylat**

Albrecht Löhr

1960

Über tertiäre Alkylhydroperoxyde und ihre Verwendung
als Initiatoren zur Blockpolymerisation von Methylmethacrylat

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Albrecht Löhr

aus

Gleiwitz

1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 1960

Druck: Steinbauer und Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Juni 1958 bis Februar 1960 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Rudolf Hüttel,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, möchte ich für seinen Rat, seine Hilfe, sowie die jederzeit erwiesene Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Mein Dank gilt ferner

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen

für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Besonders danke ich aber auch meinem Vorgänger

Herrn Dr. Heinz Ross,

der mich in seinem Labor mit dem nicht ganz ungefährlichen Gebiet der organischen Peroxyde vertraut gemacht hat.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Theoretischer Teil	3
Teil I	3
I. Zur Darstellung der Alkylhydroperoxyde	3
II. Eigenschaften der dargestellten Perverbindungen	11
A. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	11
B. Papierchromatographie	11
C. IR-Spektren	12
D. Charakterisierung von Alkylhydroperoxyden mit 1-Methyl-6,8-dinitro-2-äthoxy-1,2-dihydrochinolin	15
III. Zusammenfassung	16
Teil II	18
Blockpolymerisation von Methylmethacrylat mit Polyhydroperoxyden	18
Experimenteller Teil	25
I. Umsetzung von tert. Alkylhalogeniden mit Wasserstoffperoxyd ..	25
A. Tertiär Amylchlorid	25
B. 2,7-Dimethyl-2,7-dichlor-octan	27
C. Squalenhexahydrochlorid	28
D. Kautschukhydrochlorid	32
E. Pliofilm	37
II. Isolierung und Charakterisierung der erhaltenen Peroxyde	38
A. Papierchromatographie	38
B. Umsetzung mit 1-Methyl-6,8-dinitro-2-äthoxy- 1,2-dihydrochinolin	39
III. Polymerisationsversuche	41
IV. Viskositätsmessungen an Polymerisaten	41

Einleitung

Organische Peroxyde haben in den letzten dreissig Jahren in steigendem Maße an Bedeutung zugenommen. Neben ihre Verwendung als Radikalgeneratoren in der Kunststoffindustrie treten immer mehr großtechnische Verfahren, die über Perverbindungen als Zwischenstufen laufen. Es seien hier nur die Phenolsynthese nach Hock sowie die Essigsäureherstellung aus Acetaldehyd genannt. Allgemein wird ihre technische Bedeutung durch die Tatsache erhellt, daß etwa 25 organische Peroxyde z.T. im Tonnenmaßstab für die verschiedensten Verwendungszwecke hergestellt werden ¹⁾).

Eine wichtige Rolle bei der Erschließung eines Stoffgebiets spielen Untersuchungen über neue und verbesserte Darstellungsmöglichkeiten. So konnte am hiesigen Institut in den letzten Jahren die noch spärlich vorhandene Literatur über die Alkylierung von Wasserstoffperoxyd mit Alkylhalogeniden um einige Arbeiten erweitert werden. H. ROSS und R. HÜTTEL ²⁾ setzten tertiäre und sekundäre Halogenide mit 80-90proz. Wasserstoffperoxyd in guter Ausbeute zu den entsprechenden Hydroperoxyden um. Zur Einleitung der Reaktion verwendeten sie Spuren von konz. Schwefelsäure. H. SCHMID ³⁾ untersuchte die Umsetzung einiger primärer und sekundärer Halogenide mit hochproz. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von H₂SO₄, SnCl₄ und Hg(II)-Salzen. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass es sich beim Ersatz des Halogens durch die HOO-Gruppe um eine S_N1-Reaktion handelt,



wie sie in anderen Fällen bei der Umsetzung von Alkoholen mit Wasserstoffperoxyd bereits nachgewiesen werden konnte ⁴⁾. Somit wurde auch die Zugabe von Katalysatoren wie SnCl₄, Hg(II)-Salzen oder Spuren von konz. Schwefelsäure verständlich, die eine Dissoziation des Halogenids begünstigen.

¹⁾ A. RIECHE, Angew. Chem. 70, 251 (1958)

²⁾ H. ROSS und R. HÜTTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 89, 2641 (1956)
R. HÜTTEL und H. ROSS, ebenda, 89, 2644 (1956)

³⁾ H. SCHMID, Diplomarbeit Universität München (1957)

⁴⁾ M. BASSEY, C. A. BUNTON, A. G. DAVIES, T. A. LEWIS und D. R. LLEWELLYN, J. chem. Soc. (London) 1955, 2471
A. G. DAVIES und R. FELD, ebenda, 1956, 665

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst mit Hilfe der katalysierten Alkylierungsreaktion nach R. HÜTTEL, H. SCHMID und H. ROSS ⁵⁾ mehr oder weniger hochmolekulare Polyhydroperoxyde darzustellen (Teil I) und diese dann als Initiatoren für die Polymerisation von Methylmethacrylat (Pfropfpolymerisation) einzusetzen (Teil II).

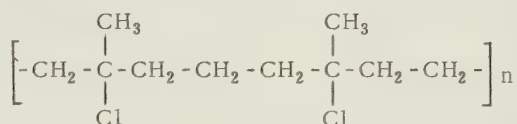
⁵⁾ R. HÜTTEL, H. SCHMID und H. ROSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 92, 699 (1959)

Theoretischer Teil

Teil I

I. Zur Darstellung der Alkylhydroperoxyde

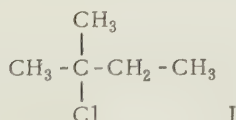
Nach der Methode von HÜTTEL, SCHMID und ROSS müssen hochmolekulare, tertiär gebundenes Halogen enthaltende Verbindungen als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Polyhydroperoxyden verwendet werden. Ein solches ist das Kautschukhydrochlorid, das man durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an mehr oder weniger mastizierten Kautschuk erhält:



Es wird auch als "Pliofilm" in Form von Folien, die sich als Einwickel- und Packmaterial eignen, von der Goodyear Tire u. Rubber Company, USA, in den Handel gebracht.

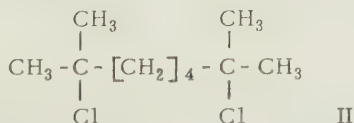
Um die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von Wasserstoffperoxyd mit hochmolekularen Verbindungen dieses Typs zu erhalten, wurde die Reaktion zunächst an niedermolekularen Vertretern dieser Reihe untersucht und zwar am Grundkörper

tert. Amylchlorid (I)

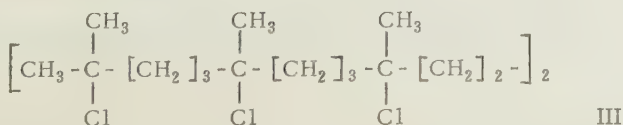


und den dazugehörigen Polymerhomologen

2.7-Dimethyl-2.7-dichlor-octan (II)



und Squalenhexahydrochlorid (III)



Das aus (I) zu erwartende tert. Amylhydroperoxyd war bisher zweimal in der Literatur beschrieben:

CH. WALLING und S. A. BUCKLER ⁶⁾ erhielten es in einer Ausbeute von 92% nach Umsetzung von tert. Amyl-magnesiumchlorid bei -75° mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Sauerstoff. - N. MILAS und D. SURGENOR ⁷⁾ hatten das Hydroperoxyd zuvor schon aus tert. Amylalkohol gewonnen, indem sie diesen in tert. Amylhydrogensulfat überführten und dann mit 27proz. Wasserstoffperoxyd umsetzten. Die Ausbeute betrug 38%.

Aus (II) war beim Umsatz beider Chloratome 2.7-Bis-hydroperoxy-2.7-dimethyloctan zu erwarten. Auch diese Substanz wurde schon von R. CRIEGEE und H. DIETRICH ⁸⁾ beschrieben. Die Autoren liessen das wasserfreie 2.7-Dimethyl-octandiol-(2.7) mit 75proz. Wasserstoffperoxyd reagieren. Über die Ausbeute wurden keine Angaben gemacht.

Über irgendwelche Hydroperoxyde aus (III) oder aus noch höhermolekularen Verbindungen dieser Reihe war nichts bekannt.

Bei der Umsetzung von (I) wurde die von H. ROSS ⁹⁾ zur Darstellung von tert. Butylhydroperoxyd aus tert. Butylchlorid entwickelte Methode angewendet. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Das Reaktionsprodukt aus einem grösseren Ansatz konnte über das Natrium-Salz in reines tert. Amylhydroperoxyd übergeführt werden, wie die Bestimmung des Aktiv-Sauerstoffgehalts ergab. Dagegen liess sich eine CH-Analyse trotz mehrfacher Versuche nicht genau durchführen, da die Substanz beim Verbrennen heftig verpuffte ¹⁰⁾.

Bei den bisherigen Versuchen der H_2O_2 -Alkylierung mit tert. Halogeniden hatte die Löslichkeit nie grössere Schwierigkeiten verursacht. Waren die flüssigen Halogenide auch nur wenig in Wasserstoffperoxyd löslich, so wurde doch durch intensives Rühren eine für die Reaktion ausreichende Durchmischung erzielt. Bei der Umsetzung mit dem festen Triphenyl-chlormethan gab H. ROSS einige ccm Benzol zu, um die Verflüssigung des Chlorids zu erleichtern. Ob in diesem Fall ein Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion überhaupt notwendig war, geht jedoch aus seinen Angaben nicht hervor.

⁶⁾ CH. WALLING und S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 6032 (1955)

⁷⁾ N. MILAS und D. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. 68, 643 (1946)

⁸⁾ R. CRIEGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 (1948)

⁹⁾ H. ROSS, Dissertation Universität München (1956)

¹⁰⁾ H. SCHULZ, Mikrolabor am Chemischen Institut der Universität München

Tabelle 2 Umsetzung von 2.7-Dimethyl-2.7-dichlor-octan mit 84proz. H_2O_2

	Dichlor- verbindung Mole	Lösungs- mittel	ccm	Kata- lysator	Menge	H_2O_2 (Mole)	Reakt.-Bedingg.		Reakt.-Produkt	Aktiv-O %	Bis-hydroperoxyd % d. Th.
							Stdn.	°C			
1	0.01	---		H_2SO_4	1 Tr.	0.4	6	50	1.55 g überwiegd. Ausgangsmaterial	0.34 (KJ-E)	
2	0.01	Benzol	20	H_2SO_4	1 Tr.	0.4	7.5	50	1.6 g überwiegd. Ausgangsmaterial	3.61 (KJ-E)	
3	0.01	Benzol	20	Hg(II)- acetat	0.004 Mol	0.4	15.5	50	1.8 g schmieriges Produkt	3.9 (NaJ-I)	
4	$2.4 \cdot 10^{-3}$	Äthanol	10	H_2SO_4	1 Tr.	0.19	60 (ohne Rühren)	20	0.35 g Kristalle Schmp. 62-63°	15.09 (NaJ-I)	68
5	$4.7 \cdot 10^{-3}$	Äthanol	5	H_2SO_4	1 Tr.	0.19	48	20	0.65 g Kristalle Schmp. 62-63°	15.18 (NaJ-I)	66.8

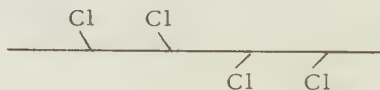
Tabelle 1 Umsetzung von tert. Amylchlorid mit 84proz. H_2O_2

	tert. Amylchlorid Mole	Kata- lysator	Menge	H_2O_2 Mole	Reakt.-Bedingg.		% Aktiv-O im Reaktions- produkt (KJ-E)	tert. Amylhydroperoxyd % d. Th.
					Stdn.	°C		
1	0.1	H_2SO_4	1 Tr.	0.4	3 2	25 30	7.38	46.6
2	0.1	H_2SO_4	1 Tr.	0.4	2 0.25	33 40	9.72	41.2
3	0.1	H_2SO_4	1 Tr.	0.4	2 2	33 40	11.96	58.0
4	0.3	H_2SO_4	3 Tr.	1.2	2.5 2	33 40	11.33	52.7

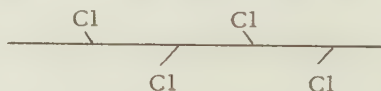
Während (I) sich wie erwartet verhielt, traten bei dem Dichlorid (II) die ersten Schwierigkeiten auf (Tabelle 2).

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, fand ohne Lösungsmittel überhaupt keine nennenswerte Alkylierung des Wasserstoffperoxyds statt. Das Halogenid war zwar bei 50° geschmolzen, schwamm aber trotz kräftigen Rührens als dünne Schicht auf dem Wasserstoffperoxyd. Etwas besser wurde das Ergebnis mit Benzol als Lösungsmittel, obwohl der Gehalt an aktivem Sauerstoff mit 3-4% noch weit unter dem erwarteten von 15,5% lag. Auch bei Verwendung von Hg(II)-acetat statt konz. Schwefelsäure als Beschleuniger der Chloriddissoziation zeigte sich keine Erhöhung des Umsatzes. Bei Zugabe von Äthanol als Lösungsmittel erhielt man dagegen eine einzige Phase. Schon bei verhältnismässig milden Bedingungen konnte jetzt mit Schwefelsäure als Katalysator das gewünschte Bis-hydroperoxyd erhalten werden.

Zu den Versuchen mit Squalenhexahydrochlorid (III) wurde das niedrig schmelzende Isomere (Schmp. 107-109°) verwendet. Es fällt bei der Darstellung aus Squalen und Chlorwasserstoff in größerer Ausbeute an als das hochschmelzende Isomere (Schmp. 144-145°). Dazu ist die Struktur der niedrig schmelzenden Form (a) der des Kautschukhydrochlorids ähnlicher als die Struktur der Form (b) mit dem höheren Schmelzpunkt, wie H. SÖRUM und J. DALE ¹¹⁾ durch Vergleich der IR-Spektren der drei Substanzen feststellen konnten. Aus Röntgenstrukturanalysen zogen diese Autoren den Schluß, daß bei (a) von den 4 mittleren Chloratomen des Moleküls je zwei benachbarte auf derselben Seite liegen



bei (b) dagegen die Lage der Chloratome alternierend ist:



Neben der leichteren Zugänglichkeit ließ die Strukturähnlichkeit im Hinblick auf die späteren Untersuchungen an Kautschukhydrochlorid die Verwendung der niedrig schmelzenden Form sinnvoll erscheinen.

Die bei (II) beobachtete Notwendigkeit der Umsetzung in möglichst homogener Phase zeigte sich hier noch verstärkt (Tabelle 3).

¹¹⁾ H. SÖRUM und J. DALE, Acta Chem. Scand. 9, 141 (1955)

Tabelle 3 Umsetzung von Squalenhexahydrochlorid mit 0.4 Mol 84proz. H_2O_2

	Squalen-HCl mmol	Lösungs- mittel	cm	Katalysator	Menge	Reakt.-Bedingg. Stdn. °C	Reakt.-Produkt	Aktiv-Sauerstoff	
								gef. (KJ-E) %	ber. aus Cl-Umsatz %
1	3.3	Benzol	25	H_2SO_4	1 Tr.	8 50	Ausgangsmaterial		
2	0.78	Benzol	20	Hg(II)- acetat + H_2SO_4	0.2 Mol/ Atom Cl 1 Tr.	17 50	0.4 g überwgd. Ausgangs- material	1.84	
3	0.78	THF	15	H_2SO_4	1 Tr.	3 40-50	0.17 g	2.17	
4	0.78	THF	25	H_2SO_4	1 Tr.	5 30-40	0.18 g	2.53	2.12
5	0.78	THF	25	Hg(II)- acetat	0.2 Mol/ Atom Cl	8 50	0.45 g Öl	8.24	6.51
6	0.78	THF	25	Hg(II)- acetat	0.4 Mol/ Atom Cl	8 50	0.45 g Öl	7.88	5.54
7	0.78	n-Butanol	40	H_2SO_4	2 Tr.	9 50	0.45 g Öl	9.16	9.14
8	2.6	Benzol n-Butanol	50 30	Hg(II)- acetat	0.2 Mol/ Atom Cl	20 60	0.77 g Öl	13.45	10.28

Tetrahydrofuran war als guter Lösungsvermittler weit geeigneter als Benzol. Bei 40-50° lösten sich 0.5 g Squalenhexahydrochlorid in einer Mischung aus 25 ccm Tetrahydrofuran und 4 ccm Wasserstoffperoxyd glatt. Bei den Versuchen 3-6 wurde etwa die dreifache Menge an Wasserstoffperoxyd eingesetzt, um stets einen großen Überschuß im Reaktionsgemisch einzuhalten. - Der Gehalt an aktivem Sauerstoff im Reaktionsprodukt stieg gegenüber Benzol als Lösungsmittel erheblich, ergab jedoch kein klares Bild, da mit der Bildung von Tetrahydrofuran-Peroxyden zu rechnen war. Durch Bestimmung der Chlorionen in der anorganischen Phase oder der Abnahme des Cl-Gehalts im Reaktionsprodukt ließ sich aber ein von der Peroxydanalyse unabhängiges Maß für die Höhe des Umsatzes gewinnen. Unter der Annahme, daß jedes abgespaltene Cl^- einer eingetretenen HOO-Gruppe entspricht, wurden die in der letzten Spalte von Tabelle 3 angeführten Werte berechnet. Sie stellen den höchstmöglichen Gehalt an Aktiv-Sauerstoff dar.

Um die Verunreinigung des Produktes durch Peroxyde des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden andere Lösungsmittel untersucht, bei denen nicht mit der Bildung zusätzlicher Peroxyde zu rechnen war. Mit n-Butanol konnte der Aktiv-Sauerstoffgehalt bereits auf 9.1% erhöht werden. Die geringe Löslichkeit von (III) in reinem Butanol erforderte große Mengen Lösungsmittel, was wiederum eine beträchtliche Verdünnung des Wasserstoffperoxyds bedeutete. Der beste Umsatz mit einem Aktiv-Sauerstoffgehalt von 13.45% im Reaktionsprodukt bzw. 10.28%, berechnet aus dem Cl-Umsatz, konnte mit einem Benzol/Butanol-Gemisch und Hg(II)-acetat als Katalysator erreicht werden. Das entsprach bei 10.28% etwa 4 HOO-Gruppen pro Squalenmolekül. Das ölige, zähe Produkt aus diesem Ansatz (Nr. 8 in Tabelle 3) wurde für die späteren Untersuchungen (IR-Spektren, Papierchromatographie) sowie als Polymerisationsinitiator verwendet.

Ein wie Nr. 8 durchgeführter Versuch mit der hochschmelzenden Form des Squalenhydrochlorids ergab im Endprodukt den gleichen Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Im Gegensatz zu den Verbindungen I-III ist das Kautschukhydrochlorid keine streng definierte, einheitliche Substanz. Naturkautschuk ist kein reines Polyisopren sondern enthält meist noch andere Inhaltsstoffe der Latex wie Harze, Zucker, Fettsäuren und stickstoffhaltige, eiweißartige Substanzen. Eine weitere Quelle der Uneinheitlichkeit ist die vor der Anlagerung des Chlorwasserstoffs durchgeführte Mastizierung, die bis zu Produkten verschiedenen Molekulargewichts getrieben werden kann. Auch mit Veränderungen durch Eintritt von Sauerstoff muß gerechnet werden.

Wir verwendeten 3 verschiedene Kautschukhydrochlorid-Proben. Eine davon war Pliofilm der Goodyear Tire u. Rubber Company. Die anderen Proben stellten wir

durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an mastizierten Naturkautschuk her. Dazu standen zwei auf verschiedene Weise abgebaute Naturkautschuksorten zur Verfügung. Für eine (Fa. Hardman Co, Belleville, USA) wurde ein Molekulargewicht von etwa 7000 angegeben, während wir bei der anderen Sorte (Fa. Metzeler, München) viskosimetrisch ein Molekulargewicht von etwa 19000 feststellen konnten. - Der Cl-Gehalt der aus diesen beiden mastizierten Naturkautschuksorten dargestellten Kautschukhydrochlorid-Proben lag bei 29-31%, der des durch Extraktion gereinigten Pliofilms bei 31.8% (zum Vergleich: berechnet für C_5H_9Cl 33.92%).

Das Gemisch Benzol/Butanol erwies sich auch bei den Umsetzungen von Kautschukhydrochlorid mit Wasserstoffperoxyd als günstigstes Lösungsmittel (Tabelle 4). In Benzol allein erfolgte hier überhaupt keine Reaktion. - Der wesentlich höhere Aktiv-Sauerstoffgehalt bei Verwendung von $Hg(II)$ -acetat anstelle von Schwefelsäure stimmte mit den Ergebnissen von SCHMID an primären und sekundären Halogeniden gut überein. - Die Kautschukhydroperoxyde erwiesen sich nach dem Umfällen und Trocknen als farblose bis blaßgelbe, spröde Filme. Sie ließen sich mit dem Spatel zu Krümeln zerkleinern und waren in der Löslichkeit nicht reproduzierbar.

Während bei den bisher genannten Alkylchloriden eine möglichst vollständige Substitution der Chloratome durch die HOO-Gruppe angestrebt wurde, sollte in einem letzten Versuch mit Pliofilm dieser unter Erhalt der Folie nur an der Oberfläche mit Wasserstoffperoxyd zur Reaktion gebracht werden. Das Umsetzungsprodukt war im Vergleich zu dem klaren und elastischen Ausgangsmaterial trüb und sehr spröde. Es enthielt peroxydischen Sauerstoff, jedoch war der genaue Gehalt wegen der Unlöslichkeit der Folie nicht genau bestimmbar.

Tabelle 4 Umsetzung von Kautschukhydrochlorid mit 84proz. H_2O_2

Ausgangssubstanz	Cl-Geh. %	g	Lösungs- mittel	ccm	Kata- lysat	Mol / Atom Cl	H ₂ O ₂ g 100proz.	Reakt.-Beding- Schn. °C	Reakt.-Produkt	Aktiv-Sauerstoff		
										gef. (KJ-E) %	ber. aus Cl-Umsatz %	
^{†)}												
1 Kb-HCl	30,0	1,0	Benzol	70	H ₂ SO ₄	(2 Tr.)	9,2	38	60	Ausgangsmaterial	0	0
2 Ka-HCl		0,5	Benzol n-Butanol	30 20	H ₂ SO ₄	(2 Tr.)	4,6	9	50	0,45 g zähes Öl	5,62	nicht bestimmt
3 Ka-HCl	28,9	4,0	Benzol n-Butanol	230 60	H ₂ SO ₄	(4 Tr.)	18,4	26	60	3,5 g farb. Film	5,88	4,64
4 Ka-HCl	31,1	4,0	Benzol n-Butanol	200 60	Hg(II)- acetat	0,2	18,4	21	60	2,8 g leicht gelber Film	10,2	7,9
5 Kb-HCl	30,0	3,3	Benzol n-Butanol	165 50	Hg(II)- acetat	0,2	14,6	21	60	2,4 g leicht gelber Film	8,7	8,2
6 Kb-HCl	30,3	6,0	Benzol n-Butanol	180 54	Hg(II)- acetat	0,2	18,4	36	60	4,7 g leicht gelber Film	10,6	8,1
7 Kb-HCl	30,3	5,0	Benzol n-Butanol	165 50	Hg(II)- acetat	0,4	14,6	23	60	3,6 g farb. Film	9,9	10,0

 † Ka = Kautschuk der Fa. Metzeler, Kb = Kautschuk der Fa. Hardman

II. Eigenschaften der dargestellten Perverbindungen

A. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

Zu Beginn der Arbeit wurden Versuche angestellt, Wasserstoffperoxyd und Alkylhydroperoxyde nebeneinander in Anlehnung an die Beschreibung für Persäuren von F. P. GREENSPAN und D. G. MAC KELLAR ¹²⁾ zu bestimmen. Dabei wird mit Ce(IV)-Sulfat gegen Ferroin zuerst das Wasserstoffperoxyd und nach Zugabe von Kaliumjodid mit Thiosulfat gegen Stärke das organische Peroxyd erfaßt. In unserem Fall war schon bei der Titration gegen Ferroin kein scharfer Umschlag des Indikators festzustellen. - Daher wurde nach sorgfältiger Entfernung des Wasserstoffperoxyds der aktive Sauerstoff nach der Eisessig-Methode von R. CRIEGEE und Mitarbeitern ¹³⁾ sowie nach der Isopropylalkohol-Methode von V. R. KOKNATUR und M. JELLING ¹⁴⁾ ermittelt. Bei der Verwendung reiner Reagenzien wurde auf den Gebrauch von Trockeneis verzichtet, jedoch bei beiden Methoden ein Blindwert berücksichtigt. Bei der Eisessig-Methode wurde jeweils 20 Min. schwach am Rückflußkühler gekocht, bei der Isopropanol-Methode 15 Min. ¹⁵⁾

Während beim tert. Amylhydroperoxyd beide Methoden noch recht gut übereinstimmende Werte lieferten, ergaben sich bei den hochmolekularen Verbindungen Unterschiede bis zu 50% des gefundenen niedrigsten Wertes. Solche Unterschiede hatten auch bereits die früheren Bearbeiter dieses Gebietes festgestellt. H. ROSS ⁹⁾ führte sie auf mitgebildete Dialkylperoxyde zurück, die durch die Isopropanol-Methode nicht quantitativ erfaßt werden. H. SCHMID ³⁾ sah ihre Ursache in einer konkurrierenden Zersetzungsreaktion des Alkylhydroperoxyds bei dem langsam verlaufenden Isopropanol-Verfahren. Wir hielten die geringe Löslichkeit der höhermolekularen Hydroperoxyde in Isopropylalkohol für mitverantwortlich. Den verschiedenen Berechnungen wurden daher die nach dem Eisessig-Verfahren erhaltenen Werte zu Grunde gelegt.

B. Papierchromatographie

Um sicher zu sein, daß die für spätere Polymerisationen verwendeten Peroxyde keinerlei freies Wasserstoffperoxyd enthielten, wurden verschiedene Umsetzungsprodukte nach der von A. RIECHE und M. SCHULZ ¹⁶⁾ entwickelten papierchromatographischen Methode untersucht. Die Autoren trennten organische Peroxydgemische an partiell acetyliertem Papier nach der aufsteigenden Methode, unter

¹²⁾ F. P. GREENSPAN und D. G. MAC KELLAR, *Analytic. Chem.* **20**, 1061 (1948)

¹³⁾ R. CRIEGEE und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 16 (1949)

¹⁴⁾ V. R. KOKNATUR und M. JELLING, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1432 (1941)

¹⁵⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Dr. H. ROSS

¹⁶⁾ A. RIECHE und M. SCHULZ, *Angew. Chem.* **70**, 694 (1958)

Verwendung eines Essigester-Dioxan-Wasser Gemischs, das von F. MICHEEL und W. SCHMINKE ¹⁷⁾ bereits zur Trennung einfacher aliphatischer Alkohole und kondensierter arom. Kohlenwasserstoffe benützt worden war. Als Entwickler diente p-Amino-dimethyl-anilin-hydrochlorid. - Wir erhielten für reines Wasserstoffperoxyd, das bei allen Chromatogrammen als Testsubstanz mitlief, einen R_f -Wert von 0.92; RIECHE und SCHULZ gaben 0.83 an. - Überraschend war die schlechte Nachweisbarkeit von tert. Amylhydroperoxyd. Die Autoren hatten beim Nachweis von tert. Butylhydroperoxyd ebenfalls Schwierigkeiten. Im Falle des tert. Amylhydroperoxyds vermuteten wir auf Grund eines im Experimentaltail beschriebenen Versuchs, daß die Substanz infolge ihres hohen Dampfdruckes weitgehend aus dem Papier verdunstet war, bevor die Front des Lösungsmittels die Startlinie erreichte. Es blieb zu wenig Hydroperoxyd zurück, um mit dem Entwickler noch einen gut sichtbaren Farbflecken zu geben. - Das Chromatogramm des Bis-hydroperoxyds bereitete keinerlei Schwierigkeiten. - Flecken, die bei den Gemischen der höhermolekularen Umsetzungsprodukte auf mitgeschlepptes Wasserstoffperoxyd deuten konnten, wurden nicht gefunden. Dagegen wurden beim Squalen- und einem löslichen Kautschukhydroperoxyd Farbflecken auf der Startlinie und ein darüber verlaufender Streifen beobachtet. Die Ursache für das Verbleiben auf der Startlinie dürfte in der schlechten Löslichkeit liegen.

C. IR-Spektren

IR-Spektren verschiedener Peroxyde und Hydroperoxyde, dabei speziell auch tert. Hydroperoxyde, wurden in den letzten Jahren bekannt.

So fand G. J. MINKOFF ¹⁸⁾ bei 13 verschiedenen reinen aliphatischen Hydroperoxyden, Peroxyden und Persäuren in jedem Fall eine Bande zwischen 830-890 K. Die Intensität war nicht groß; sie konnte durch mehrere Gerüstschwingungen vergleichbarer Stärke in großen Molekülen zugedeckt oder verwischt sein. - A. W. KARJAKIN, W. A. NIKITIN und K. L. IWANOW ¹⁹⁾ untersuchten 5 Hydroperoxyde und 3 Peroxyde und trafen folgende Zuordnung:

O-H-Valenzschwingung	3450 K
O-H-Deformationsschwingung	1300 und 840 K
C-O-Valenzschwingung (Hydroperoxyde)	1120 K
C-O-Valenzschwingung (Hydroperoxyde)	820 K

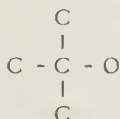
¹⁷⁾ F. MICHEEL und W. SCHMINKE, Angew. Chem. 69, 334 (1957)

¹⁸⁾ G. J. MINKOFF, Disc. Farad. Soc. 9, 320 (1950)

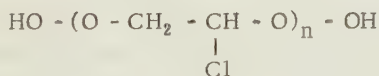
¹⁹⁾ A. W. KARJAKIN, W. A. NIKITIN und K. L. IWANOW, J. phys. Chem. (russ.) 27, 1856 (1953)

Die Autoren hielten die O-H-Valenzschwingung als besonders kennzeichnend für die HOO-Gruppe. Die peroxydische O-O-Frequenz nahmen sie in der Nähe von 870 K an. -

A.R. PHILPOTTS und W. THALIN ²⁰⁾ verglichen die Spektren einiger tert. Alkohole mit denjenigen entsprechender Hydroperoxyde und Peroxyde. Sie fanden charakteristische O-O-Schwingungen zwischen 800 und 950 K, wiesen aber darauf hin, daß tert. Alkohole der Form



im gleichen Gebiet ebenfalls absorbieren können. - Im gleichen Wellenlängenbereich, nämlich bei 847 bzw. 834 K, fanden O.D. SHREVE und Mitarbeiter ²¹⁾ beim Vergleich von Cumylhydroperoxyd mit Cumol und von tert. Butylhydroperoxyd mit tert. Butanol eine der tert. HOO-Gruppe zugeschriebene Bande. - Auch R.W. FOREMAN und H.P. LANKELMA ²²⁾ ordneten bei der Untersuchung von 3 höheren tert. aliphatischen Hydroperoxyden nebst ihren Alkoholen die Bande bei 845 K der Hydroperoxydgruppe zu, während eine andere Bande bei 3330 K sowohl von der OH- als auch HOO-Gruppe stammen sollte. - Schließlich trafen G.A. RASUWAJEW und K.SS. MINSKER ²³⁾ für das Spektrum eines Vinylchloridperoxyds vom Typ



folgende Zuordnung:

O-O-H	817 K (sehr schwach)
O-O	883 K (breit)
C-O-O	1080 K (stark). -

In allen Fällen handelte es sich um Spektren reiner Peroxyde und nicht um Gemische, wie es bei uns zum Teil der Fall war. Wir erhielten bei tert. Amylhydro-

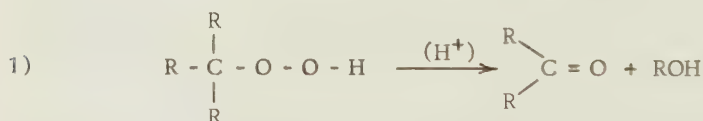
²⁰⁾ A.R. PHILPOTTS und W. THAIN, *Analytic. Chem.* 24, 638 (1952)

²¹⁾ O.D. SHREVE, M.R. HEETHER, H.B. KNIGHT und D. SWERN, *Analytic. Chem.* 23, 282 (1951)

²²⁾ R.W. FOREMAN und H.P. LANKELMA, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 409 (1957)

²³⁾ G.A. RASUWAJEW und K.SS. MINSKER, *J. allg. Chem. (russ)* 28, (90), 983 (1958)

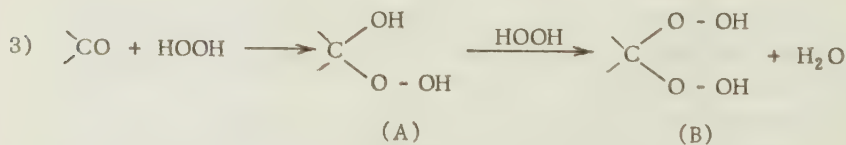
peroxyd neben der O-H-Bande bei 3360 K die charakteristische Peroxydbande bei 840 K; denselben Wert gaben PHILPOTTS und THAIN an. - Bei 2,7-Bis-hydroperoxy-2,7-dimethyloctan fanden wir Banden bei 3340 K und 843 K, die analog der O-H- bzw. O-O-Schwingung zuzuordnen waren. - Die Herstellung von KBr-Preßlingen der Squalen- und Kautschukperoxyde bereitete infolge der zähen Konsistenz der Substanzen Schwierigkeiten. Die Spektren ließen keine klaren Schlüsse auf das Vorhandensein von Peroxydgruppen zu. In dem für O-O-Schwingungen charakteristischen Gebiet zwischen 800 und 900 K war nichts zu erkennen. Dagegen trat in allen Fällen um 3400 K eine O-H-Bande auf, die man sowohl einer OH- als auch HOO-Gruppe zuordnen könnte ²²⁾. Sie war an der gleichen Stelle auch schwach im Kautschukhydrochlorid vorhanden, wo sie zweifellos einer OH-Gruppe entstammte. Dazu kam bei den Umsetzungsprodukten von Squalen- und Kautschukhydrochlorid um 1730 K eine Carbonylbande, die sich nicht genau einordnen ließ. Wahrscheinlich stammte sie von Ketogruppen, die beim Abbau der hochmolekularen Ketten entstanden waren. Solche Zersetzungen von tert. Hydroperoxyden und Bildung von Ketonen unter Aufspaltung des C-Gerüsts wurden schon des öfteren beschrieben, so u.a. von P. D. BARTLETT und J. D. COTMAN ²⁴⁾ und H. HOCK und Mitarbeitern ²⁵⁾. Der Zerfall erfolgte in Anwesenheit von Protonen nach folgendem Schema:



Die Ketogruppen konnten einmal mit tert. Hydroperoxyd reagieren:



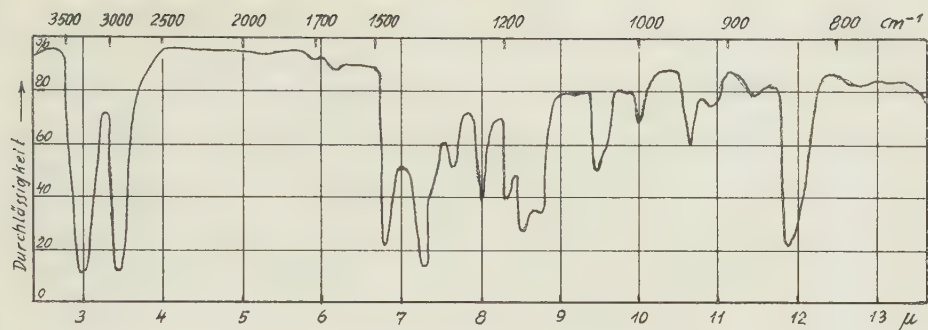
außerdem war eine Weiterreaktion mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd möglich nach



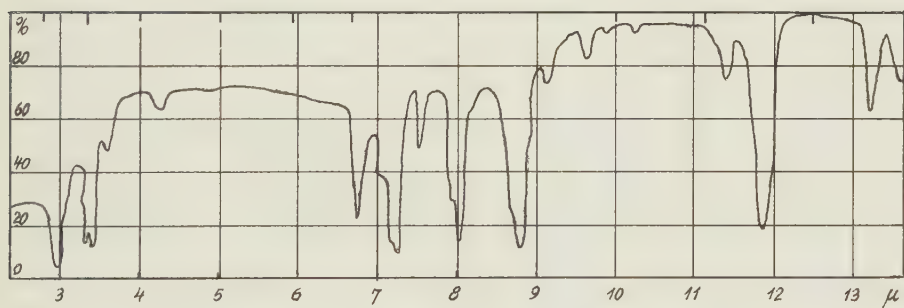
wobei sich zusätzlich noch von den Stufen (A) und (B) verschiedene Konden-

²⁴⁾ P. D. BARTLETT und J. D. COTMAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 3095 (1950)

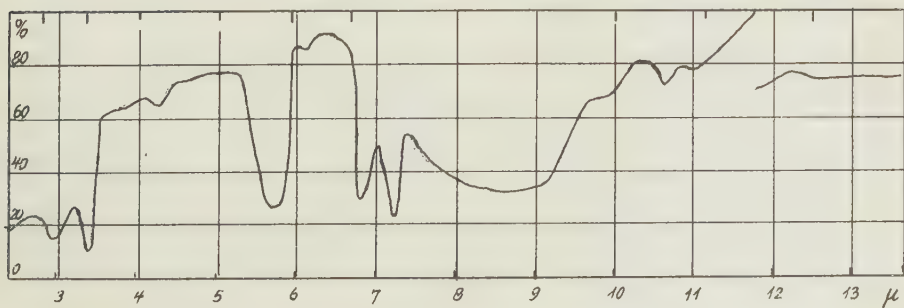
²⁵⁾ H. HOCK, F. DEPKE und G. KNAUEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 238 (1950)



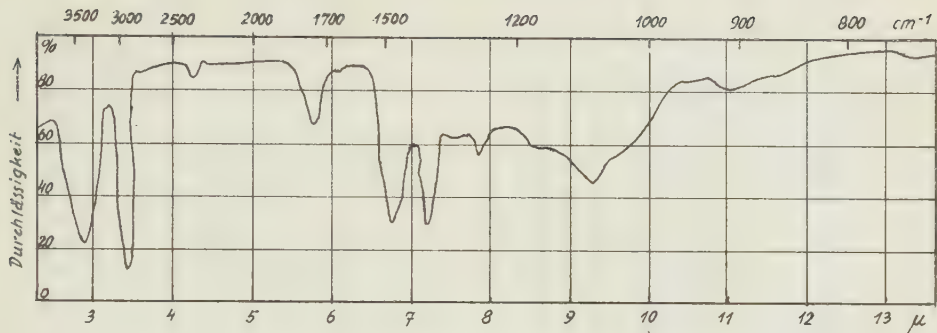
tert. Amylhydroperoxyd, als Film



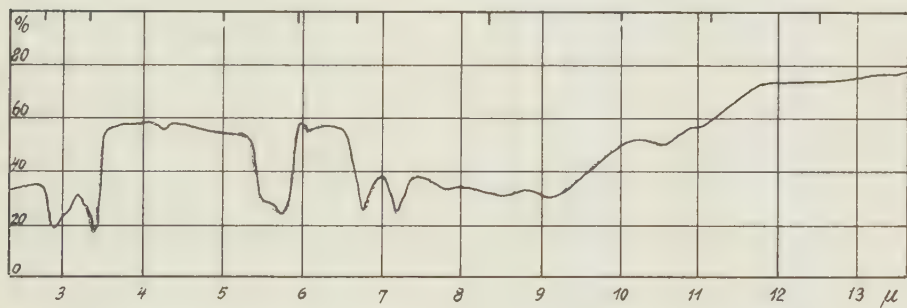
2.7-Bis-hydroperoxy-2.7-dimethyloctan, als KBr-Pressling



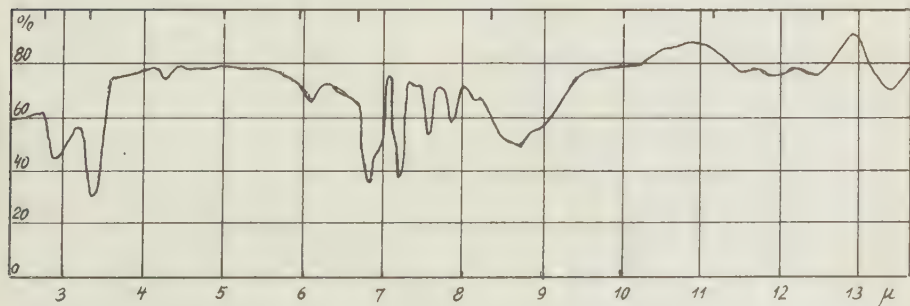
Squalenhydroperoxyd (Tabelle 3, Nr. 8), als KBr-Pressling



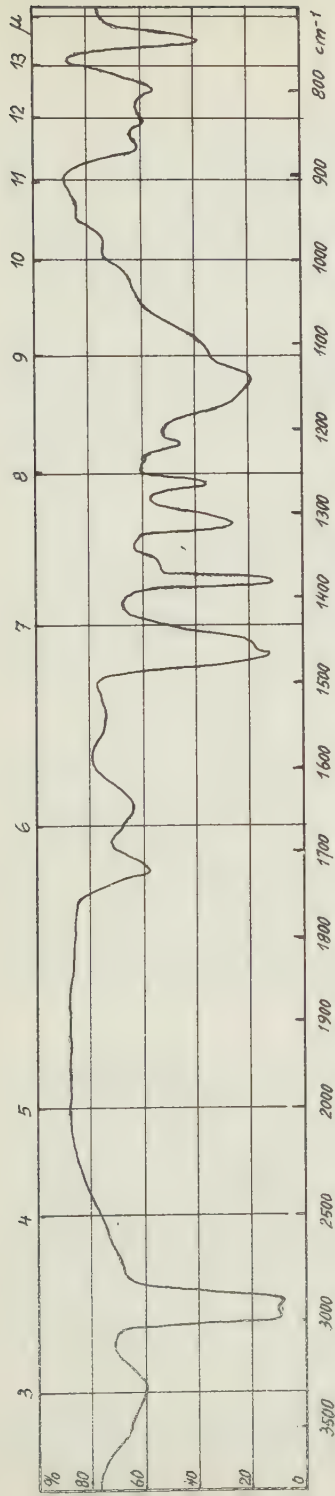
Kautschukhydroperoxyd (Tabelle 4, Nr. 7), als KBr-Pressling



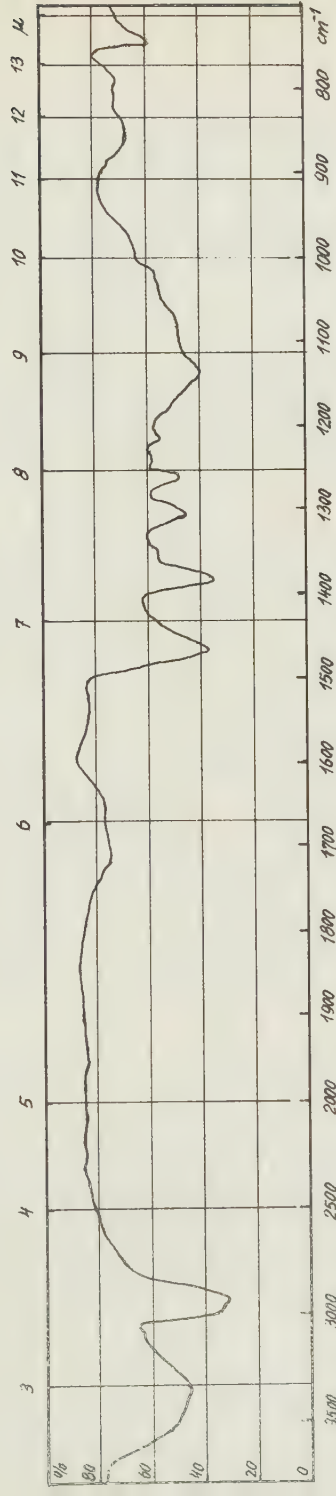
Kautschukhydroperoxyd (Tabelle 4, Nr. 4) als KBr-Pressling



Kautschukhydrochlorid, Ausgangsmaterial zu Tabelle 4, Nr. 4, als KBr-Pressl.



Pliofilm (unbehandelt), als Folie



Pliofilm (mit H_2O_2 behandelt), als Folie

sationsprodukte bilden konnten, z.B. dimere oder trimere Ketonperoxyde. - Ein Beispiel für die Reaktion nach (2) fand sich bei F.H.DICKEY, F.F.RUST und W.E.VAUGHAM ²⁶⁾, während über Perhydratisierungen nach (3) z.B. von R.CRIEGE, W.SCHNORRENBURG und J.BECKE ²⁷⁾ sowie von N.A.MILAS, S.A.HARRIS und P.C.PANAGIOTAKOS ²⁸⁾ berichtet wurde. - Die Reaktion nach (2) gab eine Erklärung für die unterschiedlichen Analysenergebnisse, die bei Anwendung der beiden Peroxyd-Analysenverfahren erhalten wurden, wenn man die Auffassung von H.ROSS zu Grunde legt. Die Reaktion nach (3) zwischen den Abbauprodukten der ursprünglichen C-Ketten und Wasserstoffperoxyd könnte vielleicht zur Erklärung für den Überschuß an aktivem Sauerstoff gegenüber den aus dem Cl-Umsatz berechneten Werten bei den Versuchen aus Tabelle 3 und 4 herangezogen werden. -

Für den Abbau der langen C-Ketten bei unseren Versuchen hatten wir noch einen weiteren Hinweis. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung an Squalenhydrochlorid und an dessen Umsetzungsprodukt (Nr. 8, Tabelle 3) zeigte eine Verminderung von 586 auf 436. Außerdem wiesen Viskositätsvergleiche bei Kautschukderivaten vor und nach der Reaktion (Nr. 7, Tabelle 4) auf einen Abbau der ursprünglichen Isoprenketten hin. -

Für die Aufnahmen der IR-Spektren vom Pliofilm und seinem Umsetzungsprodukt wurden Folien verwendet. Die O-H-Bande war bei dem mit Wasserstoffperoxyd behandelten Produkt gegenüber dem reinen Pliofilm wesentlich verstärkt. Eine Bande zwischen 800 und 900 K, die auch auf dem Spektrum einer von SÖRUM und DALE ¹¹⁾ gemessenen Kautschukhydrochlorid-Folie zu finden war, verschwand beim Plio-OOH nahezu ganz. Als Ursache könnte eine Überlagerung durch die im gleichen Gebiet zu erwartende O-O-Bande angesehen werden. Wahrscheinlich aber lag die Ursache für das mangelhafte IR-Spektrum des peroxydierten Pliofilms in der Trübung der Substanz.

D. Charakterisierung von Alkylhydroperoxyden mit 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydrochinolin

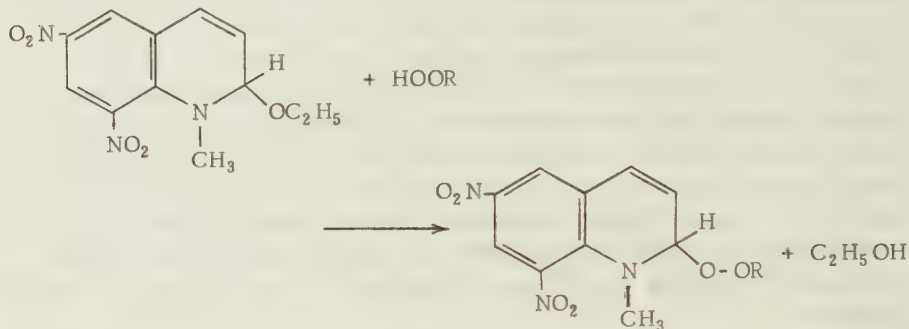
Das elegante Verfahren, mit obigem Reagenz Alkylhydroperoxyde als kristalline Verbindungen nahezu quantitativ zu isolieren, wurde kürzlich von A.RIECHE und Mitarbeitern ²⁹⁾ veröffentlicht. Sie brachten das Dinitrochinolinderivat mit wasserunlöslichen Hydroperoxyden in Äther oder Benzol in Gegenwart von Eisessig zur Reaktion. Die Umsetzung mit verschiedensten Hydroperoxyden erfolgte

²⁶⁾ F.H.DICKEY, F.F.RUST und W.E.VAUGHAM, J. Amer. chem. Soc. 71, 1432 (1949)

²⁷⁾ R.CRIEGEE, W.SCHNORRENBURG u. J.BECKE, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949)

²⁸⁾ N.A.MILAS, S.A.HARRIS u. P.C.PANAGIOTAKOS, J. Amer. chem. Soc. 61, 2430 (1939)

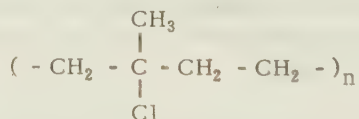
stets bei Raumtemperatur und war nach etwa 2 Min. vollständig:



Wir erhielten mit tert. Amylhydroperoxyd in 87proz. Ausbeute das erwartete Dinitrochinolinderivat. - RIECHE hatte bisher nur Alkyl-mono-hydroperoxyde verwendet. Unsere Versuche mit 2.7-Bis-hydroperoxy-2.7-dimethyloctan gaben kein einheitliches Produkt. Während Stickstoff- und Wasserstoffwert der Analyse auf Substitution an beiden HOO-Gruppen durch Dinitrochinolin hindeuteten, lagen die Kohlenstoffwerte mit 55.2% gegenüber berechnet 53.56% zu hoch. Vermutlich ist es schwer, mehrwertige Hydroperoxyde vollständig zur Reaktion zu bringen.

III. Zusammenfassung

Auch mit hochmolekularen tertiären Alkylchloriden vom Typ



ließen sich Alkylierungen an hochprozentigem Wasserstoffperoxyd durchführen. Dabei verlief die Reaktion nicht so leicht und glatt wie bei niedermolekularen Verbindungen. Die Wahl des geeigneten Lösungsmittels, das stabil gegen Wasserstoffperoxyd sein mußte, war von entscheidender Bedeutung. Hg(II)-acetat als Katalysator für die Dissoziation des Halogenids erwies sich der konz. Schwefelsäure überlegen. - Der Umsatz erfolgte nicht annähernd quantitativ. Die Ursachen dafür könnten sterischer Art sein. Nach W. KERN und R. C. SCHULZ ³⁰⁾ erfolgen Umsetzungen an funktionellen Gruppen von Makromolekülen statistisch. Es muß damit gerechnet werden, daß die neu entstehenden Gruppen intramole-

³⁰⁾ W. KERN und R. C. SCHULZ, Angew. Chem. 69, 153 (1957)

kulare, seltener intermolekulare Umsetzungen mit noch vorhandenen reaktiven Gruppen eingehen und dadurch den weiteren Ablauf der gewünschten Reaktion behindern. In unserem Fall wäre dann neben der Bildung von Hydroperoxyden auch mit Peroxyden zu rechnen. - Eine weitere Reaktion, die zur Entstehung uneinheitlicher Produkte beitrug, war der Zerfall der Hydroperoxydgruppen, der bei der relativ hohen Reaktionstemperatur zu einem Abbau der hochmolekularen Ketten führte. -

Die Umsetzungsprodukte der hochmolekularen Alkylpolychloride waren schlecht charakterisiert. Während bei entsprechenden niedermolekularen Ausgangssubstanzen mit ein oder zwei funktionellen Gruppen die Möglichkeit bestand, Nebenprodukte abzutrennen und die gewünschten Alkylhydroperoxyde zu isolieren, blieben bei den polyfunktionellen Ausgangssubstanzen alle Reaktionsprodukte an die Makromolekülketten gebunden. -

Neben der Analyse sowie der Papierchromatographie ließen sich die Peroxydgruppen auch durch Initiierung von Blockpolymerisationen an Methylmethacrylat nachweisen, die im folgenden Teil II dieser Arbeit behandelt werden.

Auf dem Gebiet der Mischpolymerisate haben in neuerer Zeit Stoffe im Vordergrund des Interesses gestanden, bei denen jeweils homogen aufgebaute Untereinheiten zu Makromolekeln vereinigt sind. Bezeichnet man diese homogenen Untereinheiten als $\dots A-A-A \dots$ und $\dots B-B-B \dots$, so unterscheidet man je nach Anordnung 2 Typen:

-----A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-----

-----A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-----



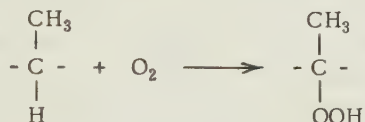
So erhielten A. HENGLEIN und Mitarbeiter ³¹⁾ aus Folien von Polymethacryl-ester bzw. Polyisobutylen, die in Vinylmonomere getaucht waren, nach Bestrahlung mit γ -Strahlen Pfpfropfmischpolymere. - Oft waren es aber Peroxydgruppen, die nach thermischem Zerfall in Gegenwart von Vinylmonomeren die Verzweigung oder Kettenverlängerung zündeten. A. CHAPIRO ³²⁾ setzte Polyäthylfolien ionisierenden Strahlen in Gegenwart von Luft aus. Neben Vernetzung erfolgte die Bildung von Peroxydbrücken. Die bestrahlten Folien wurden sodann in Vinylmonomeren erhitzt, wobei es an den Peroxydbrücken zur Aufpfropfung kam. - G. NATTA ³³⁾ ließ Polymethacrylat auf Polypropylen "wachsen".

³¹⁾ A. HENGLEIN, W. SCHNABEL und K. HEINE, *Angew. Chem.* 70, 461 (1958)

³²⁾ A. CHAPIRO, J. Polymer Sci. 29, 321 (1958)

³³⁾ G. NATTA, Chem. Engn. News 36, H 32, 51 (1958)

Dazu wurden in das Polypropylen bei 3 Atmosphären Druck und Temperaturen um 70° 0.2-0.4% Sauerstoff in die Molekel eingeführt:



Einen anderen Weg zur Herstellung von Radikalstellen an einer Stammkette schlugen W. W. KORSCHAK und K. K. MOSGOWA ³⁴⁾ ein. Sie erhielten durch Einwirkung von Ozon auf Polycaprolactam und Polyäthylenterephthalat sowie auf gemischte Polyamide Peroxydgruppen, an denen die Aufpfropfung von Polystyrolschichten gelang. -

Einige Versuche, Ppropfmischpolymere mit natürlichen Stammketten und synthetischen Zweigen herzustellen, wurden ebenfalls bekannt. ³⁵⁾ So konnten verschiedene Vinylmonomere wie Styrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methacrylsäurebutylester in Gegenwart von Peroxyden auf Naturkautschuk aufgefropft werden. Ein Ppropfmischpolymerisat aus Kautschuk und Methylmethacrylat ist als Heveaplus M-G im Handel. -

Hinweise auf die Blockpolymerisation von Methylmethacrylat durch polyfunktionelle makromolekulare Peroxyde fanden sich bei W. HAHN und A. FISCHER ³⁶⁾. Als Stammkette dienten Polyacrylsäure-tert.butylperester, Polyacrylyl-benzoylperoxyd und ein Mischpolymerisat aus Methylmethacrylat + Isopropenylhydroperoxyd. Es entstanden verzweigte und teilweise vernetzte Polymerisate. -

Die quantitative Erfassung eines Ppropfmischpolymerisats erfolgte auf verschiedene Weise. Bei der Ppropfung auf Folien nahm CHAPIRO als Maß für den Ppropfungsgrad den Quotienten aus dem Gewicht nach der Ppropfung : Gewicht der reinen Folie. - HAHN maß bei der Blockpolymerisation die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der von G. V. SCHULZ ³⁷⁾ entwickelten dilatometrischen Methode und

³⁴⁾ W. W. KORSCHAK und K. K. MOSGOWA, Nachr. Akad. Wiss. UDSSR, Abt. Chem. Wiss. 1958, 651

³⁵⁾ F. M. MERRETT, Trans. Faraday Soc. 50, 759 (1944)

P. COMPAGNON und J. LE BRAS, C.R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci.

212, 616 (1941), Bull. Soc. chim. France 11, 553 (1944)

E. H. IMMERGUT und H. MARK, Makromolekulare Chem. 18/19, 322 (1956)

³⁶⁾ W. HAHN und A. FISCHER, ebenda 16, 36 (1955)

³⁷⁾ G. V. SCHULZ, Angew. Chem. 59, 70 (1949)

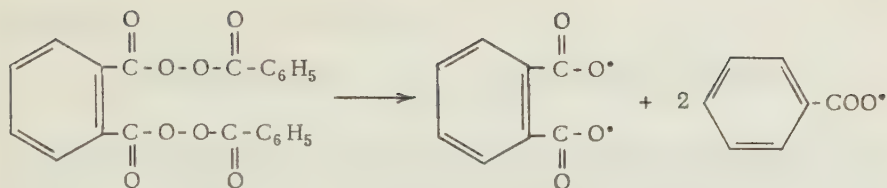
bestimmte anschließend die Viskositätszahl $[\eta]$. ($[\eta]$ ist definiert als der auf die Konzentration $c = 0$ extrapolierte Grenzwert von η_{sp}/c , wobei η_{sp} die spezifische Viskosität darstellt). Bei gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit war $[\eta]$ eines durch ein polyfunktionelles Peroxyd gebildeten Polymerisats größer als bei der Initiierung durch Benzoylperoxyd, was auf verzweigte Molekülketten hindeutete. Einen weiteren Einblick in die Struktur erhielt HAHN nach Aufteilung des Polymerisats in einzelne Fraktionen und Aufstellung einer Massenverteilungskurve. Von jeder Fraktion wurde das Molekulargewicht sowohl viskosimetrisch als auch osmometrisch bestimmt. Da die Fraktionen polymer uneinheitliche Verbindungen enthielten, bekam man in Abhängigkeit vom Grad der Uneinheitlichkeit, unter der in diesem Fall das Gemisch aus verzweigten, hochmolekularen sowie relativ kleinen linearen Molekülen zu verstehen war, bei beiden Methoden mehr oder weniger stark abweichende Werte. Das beruhte darauf, daß man jeweils einen anderen Effekt maß, der mit dem Molekulargewicht in Beziehung stand: Bei der osmometrischen Bestimmung war das Molekulargewicht der in einem Gewichtsanteil gemessenen Teilchenzahl umgekehrt proportional. Man erhielt das Zahlenmittel. Bei der viskosimetrischen Bestimmung war der in einem Gewichtsanteil gemessene Effekt proportional dem Teilchengewicht und der Konzentration, so daß man hier das Gewichtsmittel bekam. Beide Werte näherten sich mit zunehmender Einheitlichkeit der Substanz dem gleichen Endwert. Umgekehrt ergab sich aus den Unterschieden der Grad der Uneinheitlichkeit, der einen Anhaltspunkt für die Größe der Verzweigung bieten konnte. -

Durch bifunktionelle Peroxyde initiierte Vinylpolymerisationen waren ebenfalls Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Man erwartete durch entstehende Biradikale einen höheren Polymerisationsgrad als bei Anwendung von Monoradikalen. Bei A. V. TOBOLSKY und Mitarbeitern ³⁸⁾ diente als Biradikalliferant polymeres Phthaloylperoxyd, J. W. BREITENBACH und A. KASTELL ³⁹⁾ verwendeten zur Styrolpolymerisation zyklische Peroxyde, die bei der Spaltung Biradikale lieferten (Ascaridol, Anthracenperoxyd), HAHN und FISCHER ³⁶⁾ zur Polymerisation von Methylmethacrylat Adipinsäure-bis-tert. butylperester und 2,5-Dimethyl-2,5-bis-hydroperoxyhexin-(3). In keinem Fall konnte jedoch eine Initiierung durch Biradikale nachgewiesen werden. Die zuletzt genannten Autoren nahmen u.a. ein Ausscheiden der Biradikale durch Ringbildung an. - R. V. SUBRAMANION und S. L. KAPUR ⁴⁰⁾ untersuchten die Kinetik der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat mit Phthaloyl-dibenzoylperoxyd:

³⁸⁾ H. A. SHAH, F. LEONHARD und A. V. TOBOLSKY, J. Polymer Sci. 7, 537 (1951)

³⁹⁾ J. W. BREITENBACH und A. KASTELL, Mh. Chem. 84, 645 (1953)

⁴⁰⁾ R. V. SUBRAMANION und S. L. KAPUR, Makromolekulare Chem. 28, 83 (1958)



Sie fanden, daß die Phthaloyloxy-biradikale praktisch keine Polymeren erzeugen, sondern dafür nur Monoradikale in Frage kommen. Auch hier sah man die Ursache für das Ausscheiden der Biradikale in Ringbildung nach Addition einiger weniger Monomermolekeln. Außerdem wurde ein Abbruch durch Übertragung auf ein Monomeres angenommen (chain transfer), das seinerseits als Monoradikal lange Ketten bilden konnte.

Nach den bisherigen Darlegungen scheint es auf den ersten Blick widersinnig, bei bifunktionellen Peroxyden einen biradikalischen Kettenstart auszuschließen, bei polyfunktionellen dagegen einen polyradikalischen Start sehr wohl anzunehmen, ohne den sich Verzweigung und Vernetzung nicht erklären lassen. Zur Beseitigung des scheinbaren Widerspruches mögen zwei Gründe angeführt sein:

Auch bei Polyradikalen können zwei Radikalstellen nach Anlagerung weniger Monomermolekeln durch Ringbildung ausfallen. Dennoch können genügend freie Radikalstellen am Stamm verbleiben, um das Wachstum längerer Seitenketten zu ermöglichen. Außerdem sei erinnert, daß Umsetzungen an funktionellen Gruppen von Makromolekülen statistisch erfolgen. Nicht alle Peroxydgruppen des Stamm-moleküls zerfallen im gleichen Augenblick in Radikale. Eine zeitliche Verschiebung des Zerfalls weiter entfernter Gruppen läßt die Bildung längerer Ketten ohne vorzeitigen Abbruch durch intramolekularen Ringschluß zu. -

Wir untersuchten die Blockpolymerisation von Methylmethacrylat mit den in Teil I erhaltenen Umsetzungsprodukten, also mono-, bi- und polyfunktionellen Peroxyden. Durch Viskositätsmessungen und den daraus errechneten mittleren Molekulargewichten hofften wir, eine Aussage über die erwarteten Verzweigungen zu erhalten. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 5 bzw. Tabelle 6 zusammengestellt. - Zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurden gleiche Konzentrationsverhältnisse zwischen Monomerem und peroxydischem Sauerstoff in den einzelnen Versuchsreihen gewählt. Um die zur Ermittlung der Viskositätszahl $[\eta]$ nötige Konzentrationsreihe zu umgehen, wandten wir die Methode von G. V. SCHULZ und Mitarbeitern ⁴¹⁾ an. Danach ließ sich auf Grund einer Viskositätsmessung der mittlere Polymerisationsgrad eines unfractionierten Polymethacrylats im Bereich

⁴¹⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. N.F. 158, 136 (1941)
G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, ebenda, N.F. 158, 130 (1941)

von $\bar{P} = 150-9000$ und damit das mittlere Molekulargewicht wie folgt berechnen:

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.3 \cdot \eta_{sp}} \quad \bar{P} = \frac{[\eta] - 0.009}{0.59 \cdot 10^{-4}}$$

dabei bedeutet c die Konzentration des Polymerisats in Chloroform, t_O und t_L die Auslaufzeiten von Chloroform und der Lösung, η_{sp} die spezifische Viskosität:

$$\frac{t_L - t_O}{t_O}$$

Das mittlere Molekulargewicht (gewogenes Mittel) ergab sich durch Multiplikation von $\bar{P}$ mit 100 (= Mol. Gew. von Methylmethacrylat), bei Vernachlässigung des Molekulargewichts des "back bone". Allgemein galten diese Formeln für Linearpolymere, bei denen der Exponent von $\bar{P}$ sehr nahe bei 1 lag. Wir mußten bei unseren mit polyfunktionellen Peroxyden gestarteten Polymerisaten mit mehr oder weniger großen Verzweigungen rechnen. Demnach war der Vergleich von $\bar{P}$ in den Tabellen nicht ganz korrekt. Die Berechnungen wurden dennoch für jedes Polymerisat durchgeführt, um vielleicht durch größere Abweichungen in den $\bar{P}$ -Werten in Abhängigkeit von dem angewendeten Initiator Schlüsse ziehen zu können. - Bei allen Startern sank mit steigender Konzentration der mittlere Polymerisationsgrad. Verglich man dagegen verschiedene Starter mit gleicher Konzentration, so war nur eine kleine Steigerung des Molekulargewichts festzustellen. Die Viskosität sollte bei verzweigten Polymeren größer sein als bei linearen. Tatsächlich wiesen beim Vergleich der geringen Starterkonzentrationen die Auslaufzeiten der polyfunktionell gestarteten Polymerisate längere Zeiten auf. Präzise Schlüsse ließen sich jedoch aus den erhaltenen Werten nicht ziehen. Dazu hätten exaktere Polymerisationsbedingungen (laufende Umsatzmessung) sowie feinere Untersuchungsmethoden an den erhaltenen Polymerisaten (Fraktionieren, Bestimmung des Molekulargewichts osmometrisch und viskosimetrisch) angewendet werden müssen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte. -

In Analogie zu der Arbeit von CHAPIRO ³²⁾ sollte auch ein Versuch mit der vorbehandelten Pliofilmfolie durchgeführt werden. Jedoch löste sich die Folie im Monomeren und aus der beabsichtigten Oberflächenpfropfung wurde eine Blockpolymerisation. -

Offensichtlich traten größere Verzweigungen in den mit polyfunktionellen Peroxyden gestarteten Polymerisaten nur in geringem Maße auf. Die hauptsächliche Initiierung schien von Monoradikalen auszugehen. Als Ursache dafür konnte bei den hochmolekularen Peroxyden eine Absättigung vieler Radikalstellen durch Ringbildung oder Kettenübertragung angenommen werden, wodurch die Polymerisation praktisch nur noch durch Monoradikale vorangetrieben wurde.

Tabelle 5

Mittlere Polymerisationsgrade von Blockpolymerisaten aus Methylmethacrylat

Starterkonzentration in Atomen Aktiv-O gegenüber Methacrylat = 1

Starter	Starterkonz.	$\eta_{sp} = \frac{t_L - t_O}{t_O}$	$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$ $= \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.3 \cdot \eta_{sp}}$	$\bar{P} = \frac{[\eta] - 0.009}{0.59 \cdot 10^{-4}}$
tertiär	$1 \cdot 10^{-4}$	0.4111	0.4894	8142
Amylhydro- peroxyd	$1 \cdot 10^{-3}$	0.4299	0.5091	8476
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.3675	0.4426	7349
	$2 \cdot 10^{-3}$	0.2815	0.3472	5732
	$2 \cdot 10^{-2}$	0.0659	0.0869	1491
2.7-Bis- hydroperoxy - 2.7-dimethyl- octan	$1 \cdot 10^{-4}$	0.4311	0.5105	8500
	$1 \cdot 10^{-3}$	0.3863	0.4628	7691
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.3322	0.4041	6697
	$2 \cdot 10^{-3}$	0.2768	0.3417	5639
Squalen- hydroperoxyd	$1.57 \cdot 10^{-4}$	0.5983	0.6785	11350
	$1.09 \cdot 10^{-3}$	0.4817	0.5643	9412
	$4.72 \cdot 10^{-3}$	0.3686	0.4440	7373
Kautschuk- hydroperoxyd	$1 \cdot 10^{-4}$	0.4723	0.5529	9219
	$1 \cdot 10^{-3}$	0.4829	0.5638	9404
	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.4217	0.5006	8332
	$2 \cdot 10^{-3}$	0.2532	0.3146	5180
hydroperoxy - dierter Pliofilm	$5.34 \cdot 10^{-5}$	0.4311	0.5105	8500

Zudem war, wie wir gesehen hatten, der hochmolekulare Initiator kein einheitliches Produkt. Schon bei seiner Herstellung trat teilweiser Abbau in kleinere Bruchstücke ein. Bei der Polymerisation war ein weiterer Zerfall denkbar, so daß schließlich auch hier die für die Initiierung verantwortlichen Stellen überwiegend monoradikalischen Charakter trugen. -

Gegenüber mechanischer Beanspruchung, vor allem bei höherer Temperatur, sollten sich Polymerisate verschiedenen durchschnittlichen Molekulargewichts unterschiedlich verhalten. Wir versuchten daher in einer helfsmäßigen Apparatur die Härte der verschiedenen Polymerisate bei 120° mit einem Härteprüfer nach Shore zu messen. Da die Meßanordnung nur mangelhaft reproduzierbare Werte lieferte, konnte auf eine Wiedergabe hier verzichtet werden.

Experimenteller Teil

I. Umsetzung von tert. Alkylhalogeniden mit H_2O_2

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter Rühren in einem Dreihals-Schliffkolben durchgeführt, der mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen war. Außerdem konnte durch den dritten Tubus mit einem Thermometer die Temperatur des Reaktionsgemisches festgestellt werden. Zum Rühren wurde ein heizbarer, über ein Relais mit Kontaktthermometer geschalteter Magnetrührer mit einem Rührkörper aus Glas verwendet, als Bad diente eine rasch auswechselbare Porzellankasserole mit Wasser. Bei größeren Ansätzen wurde ein KPG-Rührer benützt. Der besonders bei kleinen Ansätzen hohe Überschuß an Wasserstoffperoxyd war durch die Dimension der Apparatur bedingt; Rührkörper und Quecksilberkugel des Thermometers mußten völlig von der Flüssigkeit bedeckt sein. Alle Reaktionen liefen hinter einer Schutzscheibe aus Plexidur. Bei 8-10 Stunden überdauernder Reaktionszeit wurden Rührwerk und Heizung über Nacht immer abgestellt. -

Bei mehreren Versuchen gleicher Art ist nur eine typische Durchführung beschrieben. Einen Überblick über alle Versuche findet man in den Tabellen des I. Teils. Die dort gewählte Nummerierung stimmt mit den im folgenden Teil näher erläuterten Ansätzen überein. Die Prozentangaben für die Ausbeuten sind auf die eingesetzte Menge an Halogenid bezogen. -

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach der Kaliumjodid-Eisessig-Methode wird im folgenden als KJ-E, die Bestimmung nach der Natriumjodid-Isopropylalkohol-Methode als NaJ-I bezeichnet.

A. Umsetzung von tert. Amylchlorid ⁴²⁾ mit H_2O_2 zu tert. Amylhydroperoxyd

Ansatz 1 Zu 16,2 g H_2O_2 (84proz., 0,4 Mol), mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 angesäuert, werden bei $+1^\circ$ unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 Minuten 10,6 g tert. Amylchlorid (0,1 Mol, Sdp. 84°) zugetropft. Anschließend erwärmt man langsam auf 25° . Nach 3 Stunden beginnt die Reaktion unter Entwicklung von Chlorgas. Man läßt weitere 2 Stunden bei 30° , erwärmt noch 5 Minuten auf 36° und kühlt dann auf 5° ab. Während der ganzen Zeit wird gerührt. -

Die gekühlte Reaktionsmischung versetzt man mit 10 ccm gesättigter MgSO_4 -Lösung, wobei leichte Erwärmung eintritt. Beide Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die leichtere organische Schicht mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und zur Entfernung von noch vorhandenem H_2O_2 nochmals mit 10 ccm MgSO_4 -Lösung gewaschen. Nach dem Abtrennen wird je einmal über

⁴²⁾ F. NORIS, J. Amer. chem. Soc. 38, 1076 (1916)

Na_2SO_4 und MgSO_4 getrocknet. - Gewicht der organischen Phase: 7.4 g farblo-
ses Öl.

Die mit der anorganischen Phase vereinigten Waschlösungen werden zweimal mit
je 10 ccm Petroläther ausgeschüttelt, der Petroläther über MgSO_4 getrocknet und
direkt nach der KJ-E-Methode titriert.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)
Einwaage	122.5 mg
Verbrauch an $0.1\text{n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	11.30 ccm
gefunden Aktiv-O	7.38 ‰
entspricht tert. Amylhydroperoxyd	48.0 ‰
Ausbeute in der organ. Phase	3.55 g
Titration des Petrolätherauszugs ergibt	+ 1.30 g
Gesamtausbeute an tert. Amylhydroperoxyd	4.85 g = 46.6 ‰ d.Th.

Ansatz 4 48.6 g H_2O_2 (84proz., 1.2 Mol) + 3 Tropfen konz. H_2SO_4
 31.8 g tert. Amylchlorid (0.3 Mol).

Bei 17° wird mit dem Zutropfen des Chlorids begonnen. Es tritt Erwärmung des
Gemischs ein. Bei 31° Innentemperatur kommt die Reaktion in Gang und wird
durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen auf $31-34^\circ$ gehalten. Nach $1\frac{3}{4}$ Stdn.
ist die Zugabe des Chlorids beendet. Nach einer weiteren Stunde wird vorsichtig
auf 40° erwärmt und 2 Stunden lang diese Temperatur beibehalten, anschließend
auf 9° abgekühlt und wie bei Ansatz 1 aufgearbeitet.

Gewicht der organischen Phase: 21.75 g leicht gelb gefärbtes Öl.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)	(NaJ-I)
Einwaage	112.5 mg	144.1 mg
Verbrauch an $0.1\text{n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15.93 ccm	19.88 ccm
gefunden Aktiv-O	11.33 ‰	11.04 ‰
entspricht tert. Amylhydroperoxyd	73.6 ‰	71.8 ‰
Ausbeute in der organ. Phase		16.01 g
Titration des Petrolätherauszugs ergibt		+ 0.44 g
Gesamtausbeute tert. Amylhydroperoxyd (KJ-E)		16.45 g = 52.7 ‰ d.Th.

Reinigung über das Natriumsalz:

21.4 g des erhaltenen Öles werden in 30 ccm Petroläther gelöst. Bei -7 bis -2°
schüttelt man viermal mit je 30 ccm 4proz. NaOH aus. Die vereinigten Laugen-

extrakte werden nochmals mit 15 ccm Petroläther gewaschen und mit Trockeneis bei 0° neutralisiert. Anschließend wird viermal ausgeäthert und der Äther nach Trocknen über Na₂SO₄ und MgSO₄ i.V. abgezogen. Der Rückstand, 14.5 g leicht gelb gefärbtes Öl, wird der Hochvakuumdestillation unterworfen und bei 19-20°/2 Torr (Literaturangabe: 26°/3.5 Torr⁷⁾) die Hauptfraktion von 6.9 g eines farblosen Öles aufgefangen.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)	(NaJ-I)
Einwaage	143.3 mg	115.8 mg
Verbrauch an 0.1n Na ₂ S ₂ O ₃	26.88 ccm	21.72 ccm
gefunden Aktiv-O	15.0 ‰	15.0 ‰
entspricht tert. Amylhydroperoxyd	97.5 ‰	97.5 ‰

Wiederholung der Destillation:

Fraktion I	19-20°/2 Torr
Fraktion II	20°/2 Torr

Titration der Fraktion II:

	(KJ-E)	(NaJ-I)
Einwaage	78.0 mg	90.7 mg
Verbrauch an 0.1n Na ₂ S ₂ O ₃	15.17 ccm	17.18 ccm
gefunden Aktiv-O	15.56 ‰	15.15 ‰
entspricht tert. Amylhydroperoxyd	101.1 ‰	98.5 ‰

Eine CH-Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz beim Verbiennen stets heftig verpuffte. Es dürfte sich aber, wie die Aktiv-Sauerstoff-Bestimmung zeigt, zweifellos um reines tert. Amylhydroperoxyd handeln.

B. Umsetzung von 2.7-Dimethyl-2.7-dichlor-octan⁴³⁾ mit H₂O₂ zu 2.7-Bis-hydroperoxy-2.7-dimethyl-octan

Ansatz 2 Zu einer Lösung von 2.1 g Dimethyl-dichlor-octan (0.01 Mol, Schmp. 49°) in 20 ccm Benzol wird bei Zimmertemperatur innerhalb 5 Minuten eine Mischung aus 16.2 g H₂O₂ (84proz., 0.4 Mol) + 1 Tropfen konz. H₂SO₄ unter Rühren zugetropft. In 1½ Stunden wird bis 50° erwärmt und 7½ Stunden bei 50° gehalten. Nach dem Abkühlen werden die beiden Phasen getrennt. Die Benzollösung schüttelt man zweimal mit je 10 ccm MgSO₄-Lösung aus, trocknet über MgSO₄ und zieht das Benzol i.V. ab. Nach dem Trocknen über Paraffinöl bleiben 1.6 g weiße Kristalle.

⁴³⁾ M. M. BOUVET, Bull. Soc. chim. France (4) 17, 203 (1915)

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)	(NaJ-I)
Einwaage	118.3 mg	132.3 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5.32 ccm	3.82 ccm
gefunden Aktiv-O	3.6 ‰	2.3 ‰

Ansatz 4 Zu 0,525 g Dimethyl-dichlor-octan (2.4 mmol), gelöst in 10 ccm Äthanol wird ein Gemisch aus 8 g H_2O_2 (84proz., 0.19 Mol) und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zugegeben. Man läßt ohne zu rühren 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, schüttelt dann die Lösung viermal mit Benzol aus und arbeitet die Benzol-schicht wie üblich auf.

Rückstand: 0.35 g weiße Kristalle, Schmp. 62-63°

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(NaJ-I)
Einwaage	16.6 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3.13 ccm
gefunden Aktiv-O	15.09 ‰

Der hohe Aktiv-O Gehalt sowie der Schmelzpunkt (Literaturangabe: 66°⁸)) lassen vermuten, daß es sich um das gewünschte 2.7-Bis-hydroperoxy-2.7-dimethyl-octan handelt.

1.508 mg Substanz, 3.223 mg CO_2 , 1.460 mg H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (206.3)	ber. 58.22% C	10.75% H	15.50% Aktiv-O
	gef. 58.32% C	10.83% H	15.09% Aktiv-O

Ausbeute an isoliertem Dihydroperoxyd: 0.35 g = 68% d.Th.

C) Umsetzung von Squalenhexahydrochlorid⁴⁴⁾ mit H_2O_2

Von den bei der Darstellung des Halogenids anfallenden zwei Isomeren (Schmp. 107-109° und 144-145°) wird das mit dem niedrigen Schmelzpunkt verwendet. - Je nach Umsetzungsgrad sind Produkte mit verschiedenem Gehalt an aktivem Sauerstoff zu erwarten.

Bei Umsetzung von	berechnet sich der Aktiv-O-Gehalt zu
1 Cl	2.55‰
2 Cl	5.12‰
3 Cl	7.71‰
4 Cl	10.33‰
5 Cl	12.96‰
6 Cl	15.61‰

⁴⁴⁾ I. M. HEILBRON, J. chem. Soc. (London) 1926, 1639

Es muß jedoch erwartet werden, daß ein uneinheitliches Reaktionsprodukt mit einem statistischen Mittelwert entsteht.

Ansatz 1 Zu 16.2 g H_2O_2 (84proz., 0.4 Mol) + 1 Tropfen konz. H_2SO_4 werden bei 25° innerhalb 5 Minuten 2.1 g Squalenhydrochlorid (3.3 mMol) in 25 ccm Benzol zugetropft. Anschließend rührt man noch 8 Stunden bei 50°. - Nach dem Abkühlen wird ein weißer, kristalliner Niederschlag abgesaugt (0.85 g) und die Benzolphase wie üblich aufgearbeitet. Man erhält weitere 1.1 g weiße Kristalle, Schmp. 106-108°. Titration nach KJ-E ergibt keinen aktiven Sauerstoff. Ausbeute: 1.95 g Ausgangsmaterial.

Ansatz 2 16.2 g H_2O_2 (84proz., 0.4 Mol)
0.32 g Hg (II)-acetat (1.0 mMol, entsprechend
0.2 Mol/g-Atom Cl) + 1 Tropfen konz. H_2SO_4
0.5 g Squalenhydrochlorid (0.78 mMol) in 20 ccm Benzol

Das Halogenid wird bei Zimmertemperatur zu der Mischung aus H_2O_2 und Katalysator zugetropft. Dann erhitzt man 17 Stunden auf 50°. - Zur Aufarbeitung wird mit etwa 20 ccm Benzol versetzt, vom Katalysator abgetrennt und die Benzolphase wie üblich gereinigt und getrocknet.

Rückstand: 0.4 g weißes Pulver, Schmp. 105-110°.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)
Einwaage	92.2 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2.14 ccm
gefunden Aktiv-O	1.84 %

Zu einigen Ansätzen wird als Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet. Dabei ist jedoch, wie ein Blindversuch bestätigt, mit der Bildung von Tetrahydrofuran-Peroxyden zu rechnen. Um dennoch einen Anhaltspunkt für das aus Squalenhydrochlorid gebildete Peroxyd zu bekommen, wird die anorganische Phase mit dem Waschwasser vereinigt, mit NaHCO_3 neutralisiert und in einem Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Eine bestimmte Menge dieser Lösung wird auf ihren Chloridgehalt nach Mohr titriert. Auf diese Weise wird der Anteil der Cl-Atome, die sich umgesetzt haben, bestimmt. Aus dem Umsatz an Cl-Atomen läßt sich der Gehalt an Aktiv-O berechnen. Die Differenz des über die Chlorid-Werte berechneten und des direkt aus dem Reaktionsrückstand ermittelten aktiven Sauerstoffs kann auf gebildete Tetrahydrofuran-Peroxyde zurückgeführt werden.

Ansatz 4 16.2 g H_2O_2 (84proz., 0.4 Mol) + 1 Tropfen konz. H_2SO_4
0.5 g Squalenhydrochlorid (0.78 mMol) in 25 ccm THF

Innerhalb 15 Minuten wird bei Zimmertemperatur alles Halogenid eingetroppt. Anschließend rührt man 3 Stunden bei 30° und 2 Stunden bei 40°. - Beim Abkühlen fällt etwas flockiger Niederschlag aus. Man schüttelt dreimal mit Benzol durch, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Die Benzolphasen werden zweimal mit je 20 ccm MgSO_4 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 und MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.18 g weiße Kristalle, Schmp. 102-107°.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)
Einwaage	30.1 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.95 ccm
gefunden Aktiv-O	2.53 %

Die Chloridbestimmung in der Waschflüssigkeit nach Mohr ergibt 23.5 mg Chlorid entsprechend 2.12% Aktiv-O.

Ansatz 8 16.2 g H_2O_2 (84proz., 0.4 Mol)
 1.7 g Squalenhydrochlorid (2.6 mMol) in 50 ccm
 Benzol + 30 ccm n-Butanol
 1.03 g Hg(II)-acetat (3.2 mMol, entsprechend 0.2 Mol/g-Atom Cl)

Das Halogenid wird bei etwa 50° in Benzol gelöst. Dann setzt man das Butanol zu, erwärmt auf 60°, gibt den Katalysator zu und tropft innerhalb 15 Minuten das H_2O_2 ein. Nach 20 Stunden bei 60° kühlt man auf Zimmertemperatur ab. Die zwei Phasen werden getrennt, die obere bis zur negativen Reaktion auf Chlorid und Hg^{++} mit Wasser ausgeschüttelt und dann noch fünfmal mit je 20 ccm MgSO_4 -Lösung gewaschen. Man trocknet einmal über Na_2SO_4 und dreimal über MgSO_4 . Nach Abzug des Lösungsmittels bleiben 2.3 g eines gelben Öles zurück, das man zur Entfernung des restlichen Butanols mit Wasser anrührt, dann die Waschflüssigkeit abgießt und diesen Prozeß noch einige Male wiederholt. Dabei wird das Öl immer zähflüssiger. Nach Trocknen über P_2O_5 bleibt eine schmierige Substanz zurück. Sie wird zweimal in Benzol, dem etwas Alkohol zugefügt ist, gelöst und mit Petroläther als Öl ausgefällt. Man trocknet im Exsiccator über Paraffinöl.

Rückstand: 0.77 g farbloses zähes Öl.

Chloridbestimmung: Verbrennung in der Wurzschmitt-Bombe ⁴⁵⁾ und Titration nach Volhard.

Einwaage	24.6 mg
Verbrauch an 0.1n AgNO_3	0.8 ccm
gefunden Cl	11.53 %

⁴⁵⁾ B. WURZSCHMITT, Chemiker Ztg. 74, 356 (1950)

Bei vollständiger Umsetzung des Squalenhydrochlorids mit 33.79% Cl entsteht ein Hexahydroperoxyd mit 15.61% Aktiv-O.

Ausgangsprodukt	33.79 % Cl
Endprodukt	- 11.53 % Cl

umgesetzt 22.26 % Cl Unter Vernachlässigung der geringfügigen Molekulargewichtsänderung entspricht das 10.3 % Aktiv-O.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)
Einwaage	9.0 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.51 ccm
gefunden Aktiv-O	13.4 ‰

Molekulargewichtsbestimmung des Öles:

Kryoskopisch in Benzol im Beckmannapparat

Kryoskopische Konstante	5.1
Substanzeinwaage	0.070 g
Benzol	20.430 g
Schmelzpunkt Benzol	4.22°
Schmelzpunkt Gemisch	4.18°
Schmelzpunktsdepression	0.04°

$$\text{Molekulargewicht: } \frac{5.1 \cdot 0.07 \cdot 1000}{20.43 \cdot 0.04} = 436$$

Zum Vergleich wird das Molekulargewicht des Squalenhydrochlorids (Mol.-Gew. 629.5), ebenfalls in Benzol, bestimmt:

Substanzeinwaage	0.0879 g
Benzol	19.142 g
Schmelzpunkt Benzol	4.20°
Schmelzpunkt Gemisch	4.16°
Schmelzpunktsdepression	0.04°

$$\text{Molekulargewicht: } \frac{5.1 \cdot 0.0879 \cdot 1000}{19.142 \cdot 0.04} = 586$$

Berücksichtigt man die Ablesegenauigkeit des Thermometers (0.01°) und die geringe Substanzeinwaage, bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Halogenids bei der Schmelztemperatur des Benzols, so ist keine größere Genauigkeit zu erwarten.

D. Umsetzung von Kautschukhydrochlorid mit H_2O_2

Es stehen zwei abgebaute Naturkautschuksorten von verschiedenem Molekulargewicht zur Verfügung:

- 1) Unter Luftzutritt kalt und ohne Zusätze soweit als möglich mastizierter "first latex crepe" der Fa. Metzeler, München, mit unbekanntem Molekulargewicht.
(Im folgenden wird dieser Kautschuk als "Ka" bezeichnet, ebenso seine Derivate, also Ka-HCl und Ka-OOH).
- 2) Thermisch stark abgebauter Naturkautschuk "DPR low viscosity" der Fa. H.V. Hardman Co, 571 Cortlandt Street, Belleville 9, N.J. (USA), mit einem angegebenen Molekulargewicht von etwa 7000.
(Im folgenden als "Kb" bezeichnet).

Analysen der beiden Kautschuksorten:

(die berechneten Werte beziehen sich auf Isopren: C_5H_8 (68.0))

Ka: 3.09 mg Substanz, 9.808 mg CO_2 , 3.31 mg H_2O
gef. 86.62 % C 11.98 % H

Kb: 4.08 mg Substanz, 12.897 mg CO_2 , 4.23 mg H_2O
gef. 86.26 % C 11.60 % H
ber. 88.31 % C 11.86 % H

Molekulargewichtsbestimmung von Ka durch Viskositätsmessung

Nach der abgewandelten Form des Staudingerschen Viskositätsgesetzes gilt

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = K_{lm} \cdot M$$

woraus sich das Molekulargewicht M errechnen läßt. Die Viskositätszahl

$[\eta]$ ist definiert als der auf die Konzentration 0 extrapolierte Grenzwert von η_{sp}/c , wobei

$$\eta_{sp} = \frac{t_L - t_0}{t_0} \quad \text{die spezifische Viskosität darstellt.}$$

$[\eta]$ wird nach Aufstellung einer Konzentrationsreihe graphisch durch Auftragen von η_{sp}/c gegen η_{sp} und Extrapolation auf $c = 0$ ermittelt, wobei der Abszissenabschnitt unmittelbar die Viskositätszahl angibt ⁴⁶⁾.

Die Viskositätskonstante K_{lm} beträgt für Kautschuk in Benzol = $3.0 \cdot 10^{-4}$ ⁴⁷⁾.

⁴⁶⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organ. Chemie, Bd. III/1, 433 Stuttgart (1955)

⁴⁷⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 734 (1930)

Die Konzentrationsangaben c erfolgen in Grundmolen/l.

1 Grundmol = 68 g (für Polymerhomologe des Isoprens).

Die Messungen werden im Ostwaldviskosimeter bei 25° mit Benzol als Lösungsmittel durchgeführt.

Herstellung einer Grundlösung:

14,296 g Ka werden in ca. 400 ccm Benzol 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann in einen Meßkolben filtriert und auf 500 ccm aufgefüllt. Aus dieser Lösung von 0,42 Grundmolen stellt man durch weiteres Verdünnen mit Benzol die einzelnen Meßlösungen her.

Meßergebnisse:

t_O = Auslaufzeit Benzol = 48.9 sek.

t_L = Auslaufzeit Lösung

c in Grundmolen	t_L in sek.	$\eta_{sp} = \frac{t_L - t_O}{t_O}$	η_{sp}/c
0.42	251.4	4.141	9.86
0.3	172.5	2.528	8.425
0.2	120.9	1.472	7.362
0.1	80.5	0.646	6.462

Die graphische Extrapolation ergibt für $[\eta] = 5.85$.

$$M = \frac{5.85 \cdot 10^4}{3} = 19000$$

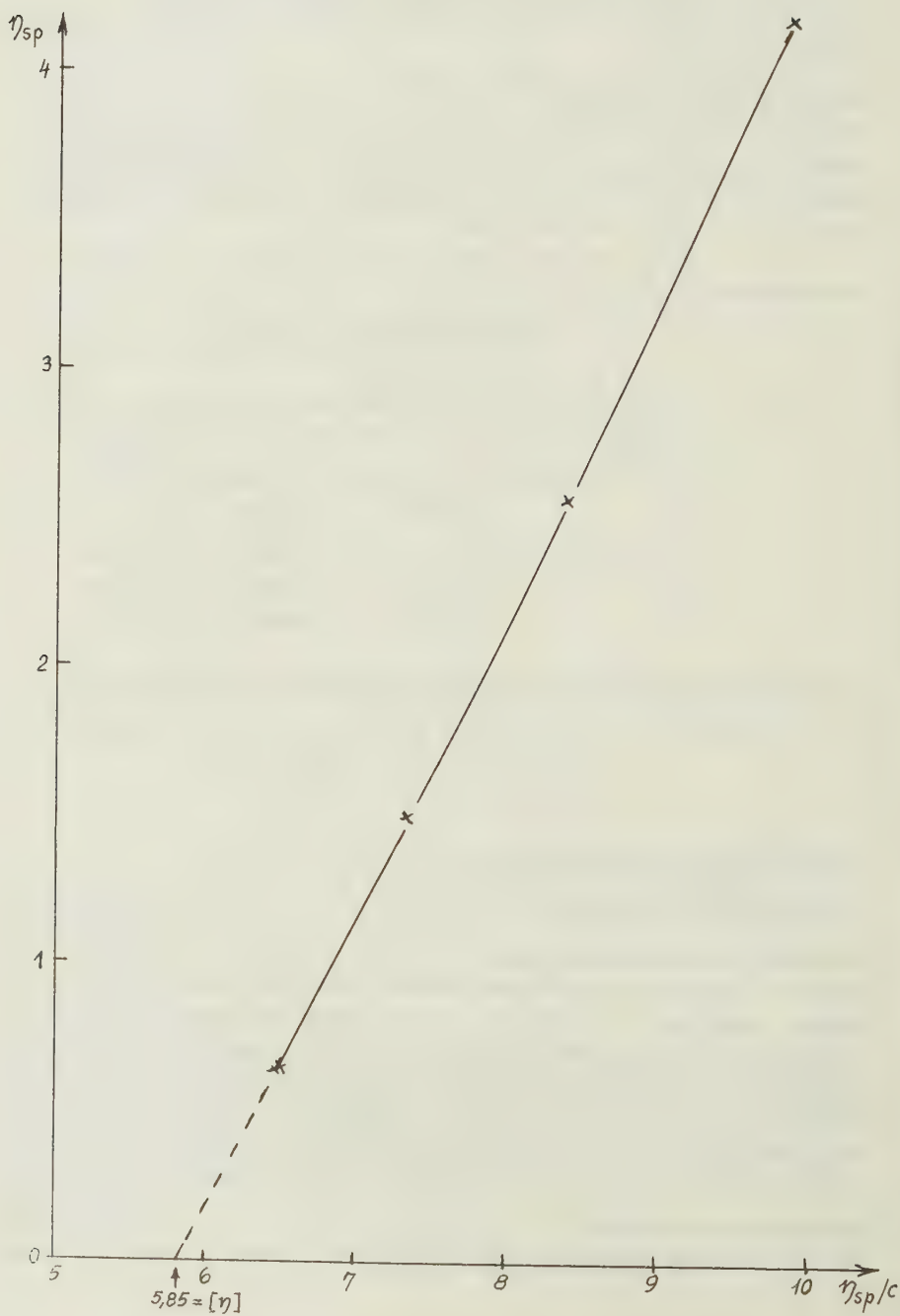
Darstellung des Kautschukhydrochlorids

(Modifiziert nach R. PUMMERER ⁴⁸⁾)

4-5 g mastizierter Kautschuk werden in 100-150 ccm Benzol durch 24stündiges Stehen bei Zimmertemperatur gelöst (beim Kb muß anschließend noch von dunklen, unlöslichen Teilen filtriert werden). Durch die eisgekühlte Lösung leitet man 4 Stunden einen trockenen HCl-Strom. Nach 1tägigem Stehen bei Raumtemperatur in verschlossenem Gefäß wird mit absol. Äthanol das Kautschukhydrochlorid ausgefällt. Beim Ka ist der Niederschlag zunächst schmierig, wird aber später fest und kann nach 24 Stunden als hellgraues, bröckeliges Produkt abgesaugt werden. - Beim Kb fällt ein braunes, sandiges Produkt an, das bereits

⁴⁸⁾ R. PUMMERER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2159 (1928)

Graphische Extrapolation zur Ermittlung von $[\eta]$



nach 3 Stunden abgesaugt werden kann. - In beiden Fällen wäscht man mit Alkohol und Äther und trocknet zunächst über H_2SO_4 , dann über Paraffinöl.

Der gefundene Cl-Gehalt liegt zwischen 29-31%,
berechnet für C_5H_9Cl (104,5): 33,92%

Umsetzung mit H_2O_2 :

Ansatz 1 11 g H_2O_2 (84proz., 0,27 Mol) + 2 Tropfen konz. H_2SO_4
 1 g Kb-HCl in 30 ccm Benzol

Bei 60° wird innerhalb von 5 Minuten das H_2O_2 mit dem Katalysator zugegeben. Man rührt 38 Stunden bei 60°. Dabei wird durch Zugabe von weiteren 40 ccm Benzol ausgefallenes Kautschukhydrochlorid wieder in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen versetzt man die organische Phase mit Petroläther, wobei quantitativ das Ausgangsmaterial ausfällt, das nach zweimaligem Lösen in Benzol und Wiederausfällen mit Alkohol keinerlei Aktiv-O enthält.

Cl-Gehalt des Ausgangsprodukts	30,07 %
Cl-Gehalt im Reaktionsprodukt	30,02 %

Ansatz 3 22,2 g H_2O_2 (84proz., 0,54 Mol) + 4 Tropfen konz. H_2SO_4
 4 g Ka-HCl in 230 ccm Benzol + 60 ccm n-Butanol

Die Zugabe des H_2O_2 erfolgt bei 60°. Anschließend wird 26 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. - Aufarbeitung wie bei den Ansätzen mit Squalenhydrochlorid. Ein beim Auswaschen der organischen Phase ausfallender schleimiger Niederschlag wird durch Zugabe von etwas Butanol wieder in Lösung gebracht. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleiben 8,5 g gelbes, noch Butanol enthaltendes dickes Öl zurück. 4,3 g dieses Öles werden durch Anrühren mit Wasser analog Ansatz 8 beim Squalenhydrochlorid von restlichem Butanol gereinigt. Das Waschwasser gibt mit KJ und Eisessig keinerlei Jodausscheidung. Man trocknet über P_2O_5 . Der erhaltene Rückstand ist gummiartig zäh. Er wird in wenig Benzol + einigen Tropfen absol. Äthanol gelöst und mit Petroläther versetzt, wobei ein schleimiger Niederschlag ausfällt, der sich in der Kälte absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird verworfen, der Rückstand nochmals wie vorher umgefällt. Nach dem Trocknen über Paraffinöl bleiben 1,85 g farbloser spröder Film zurück, der sich mit dem Spatel zerkleinern läßt.
Gesamtausbeute: 3,5 g.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)	(NaJ-I)
Einwaage	15,4 mg	47,6 mg
Verbrauch an 0,1n $Na_2S_2O_3$	1,13 ccm	1,57 ccm
gefunden Aktiv-O	5,88 %	2,65 %

Chloridbestimmung: Verbrennung i.d. Bombe und Titration nach Volhard

Einwaage	55.5 mg
Verbrauch an 0.1n AgNO_3	2.95 ccm
gefunden Cl	18.85 %
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ (104.5)	ber. 33.92 % Cl
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (102.0)	ber. 15.68 % Aktiv-O
Ausgangsprodukt	28.9 % Cl
Endprodukt	- 18.85 % Cl
umgesetzt	10.05 % Cl entsprechend 4.64 % Aktiv-O.

Ansatz 6 22.2 g H_2O_2 (84proz., 0.54 Mol)
 3.24 g Hg(II)-acetat (10.0 mMol, entsprechend
 0.2 Mol/g-Atom Cl)
 6 g Kb-HCl in 180 ccm Benzol + 54 ccm n-Butanol

Das H_2O_2 wird bei 50° zu der Mischung von Kautschukhydrochlorid und Katalysator zugetropft. 36 Stunden wird bei 60° gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Ansatz 8 beim Squalenhydrochlorid.

Ausbeute: 4.75 g leicht gelber, spröder Film.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

(KJ-E)

Einwaage	28.4 mg
Verbrauch an 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3.78 ccm
gefunden Aktiv-O	10.6 %

Chloridbestimmung:

Einwaage	49.7 mg
Verbrauch an 0.1n AgNO_3	1.8 ccm
gefunden Cl	12.84 %
Ausgangsprodukt	30.38 % Cl
Endprodukt	- 12.84 % Cl
umgesetzt	17.54 % Cl entsprechend 8.1 % Aktiv-O

Viskositätsvergleich:

Verglichen werden bei gleicher Konzentration die Auslaufzeiten von Chloroformlösungen eines Kautschukhydrochlorids (Cl-Gehalt: 30.38 %) und eines aus diesem Chlorid hergestellten Kautschukhydroperoxyds (Aktiv-O: 9.9 %).

Messungen im Ostwaldviskosimeter, Kapillardurchmesser 0.3 mm, bei 20°:

Kautschukhydrochlorid

Einwaage 45.7 mg /25 ccm

t_L 91.5 sek.

t_{CHCl_3} 84.9 sek.

Δt 6.6 sek.

Kautschukhydroperoxyd

45.7 mg /25 ccm

87.4 sek.

84.9 sek.

2.5 sek.

E. Umsetzung von Pliofilm mit H_2O_2

Verwendet wird die Type 120 N 2 der Firma The Goodyear Tire u. Rubber Company, Akron 16, Ohio, USA.

Zur Entfernung von Weichmachern werden 0.66 g Pliofilm zunächst drei Tage bei Zimmertemperatur, dann noch 60 Stunden im Soxhlet mit Aceton behandelt.

Rückstand: 0.641 g

Gewichtsabnahme: 3%

Umsetzung mit H_2O_2 : 3.8 g H_2O_2 (84proz. 0.16 Mol)

1 Tropfen konz. H_2SO_4

67.4 mg Pliofilm + 5 ccm n-Butanol

Die Reaktion wird in einem offenen Erlenmeyer ohne zu rühren durchgeführt und nach Zugabe des H_2O_2 24 Stunden auf 40° gehalten. Die ursprünglich klare und noch elastische Folie löst sich dabei nicht, wird aber trübe, spröde und brüchig. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit wird der Film solange mit Wasser ausgewaschen, bis sich im Waschwasser mit KJ und Eisessig kein Jod mehr ausscheidet.

Chloridbestimmung:

	Ausgangsmaterial	Umsetzungsprodukt
Einwaage	20.6 mg	7.1 mg
Verbrauch an 0.1n $AgNO_3$	1.85 ccm	0.52 ccm
gefunden Cl	31.84 %	25.97 %

umgesetzt: 5.87 % Cl entsprechend 2.7 % Aktiv-O.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs:

	(KJ-E)
Einwaage	6.1 mg
Verbrauch an 0.1n $Na_2S_2O_3$	0.14 ccm
gefunden Aktiv-O	1.88 %

Die Titration ist unvollständig, da sich auch nach 20 Minuten Erhitzen in Eisessig die Folie nicht löst. Zur Berechnung der Starterkonzentration für die Blockpolymerisation von Methylmethacrylat wird daher der aus dem Chloridumsatz ermittelte Wert von 2.7 % Aktiv-O verwendet.

Viskositätsvergleich

Verglichen werden wieder bei gleicher Konzentration in Chloroform die Auslaufzeiten von Pliofilm und mit H_2O_2 behandelter Folie im Ostwaldviskosimeter bei 20° :

	Plioilm	
	unbehandelt	mit H_2O_2 behandelt
Einwaage	14,2 mg/25 ccm	14,2 mg/25 ccm
t_L	99,0 sek.	88,9 sek.
t_{CHCl_3}	84,8 sek.	84,8 sek.
Δt	14,1 sek.	4,0 sek.

II. Versuche zur Isolierung und Charakterisierung der erhaltenen Peroxyde

A. Papierchromatographie ¹⁶⁾

Zur Chromatographie nach der aufsteigenden Methode bei Zimmertemperatur wird partiell acetyliertes Filterpapier (2045 b, acetyliert, Fa. Schleicher u. Schüll) und als Steigflüssigkeit die Mischung Essigester-Dioxan-Wasser (2,0 : 4,5 : 4,6) verwendet. (Das Dioxan, p.a. Merck, muß zuvor nach der Methode von K. HESS und H. FRAHM ⁴⁹⁾ von Peroxyden gereinigt werden). Als Sprühreagenz zum Entwickeln dient eine Lösung von 1,5 g p-Amino-dimethyl-anilin-hydrochlorid in 25 ccm Methanol, 25 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig, wodurch die Peroxyde und H_2O_2 als rote bzw. rotblaue Flecken sichtbar werden. Die Laufzeit eines Chromatogramms beträgt zwischen 3 und 7 Stunden. Als Lösungsmittel für die zu untersuchenden Peroxyde verwenden wir: für die niedermolekularen Äthanol, für die höhermolekularen eine Mischung von Benzol/Äthanol (2 : 1). In allen Chromatogrammen läuft H_2O_2 als Testsubstanz mit. - Von den Kautschukperoxyden löst sich nur eines völlig. Von den übrigen Proben werden Extrakte zur Chromatographie verwendet, indem man die Substanzen mit dem Benzol/Alkohol-Gemisch bei Zimmertemperatur verreibt. Wasserstoffperoxyd und niedermolekulare Peroxyde sollten bei dieser Behandlung in Lösung gehen. Wir haben jedoch in keinem Fall im Chromatogramm Flecken beobachtet, die auf die Anwesenheit von H_2O_2 gedeutet hätten.

Untersuchte Substanz	R_f -Wert
H_2O_2	0,92
tert. Amylhydroperoxyd	(0,79)
2,7-Bis-hydroperoxy-2,7-dimethyl-octan	0,93

⁴⁹⁾ K. HESS und H. FRAHM, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2628 (1938)

Squalenhydroperoxyd (13.4 % Aktiv-O)	0	außer Fleck a.d. Auftragstelle von da in gleicher Breite ein rosa Streifen, der in verwischem Fleck ($R_f = 0.90$) endet
Kb-OOH (9.9 % Aktiv-O, gelöst in Benzol/Alkohol)	0	Fleck an der Auftragstelle
Kb-OOH (8.7 % Aktiv-O, unlösl.)	-	keine Färbung
Kb-OOH (10.6 % Aktiv-O, unlösl.)	-	keine Färbung
Ka-OOH (10.29 % Aktiv-O, unlösl.)	-	keine Färbung

Der R_f -Wert für tert. Amylhydroperoxyd läßt sich nicht genau ermitteln. Der Wert von 0.79 stammt von einem sehr schwachen, unscharfen Fleck, der nach Auftragen von etwa 60 μ Substanz bei einer 3stündigen Laufzeit gefunden wird. Ein mit derselben Menge tert. Amylhydroperoxyd versehenes Papier, das sich in dem Chromatographiebehälter befindet, ohne in die Steigflüssigkeit einzutauchen, zeigt nach derselben Zeit überhaupt keine Farbreaktion mehr.

B. Umsetzung von 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydrochinolin mit Hydroperoxyden

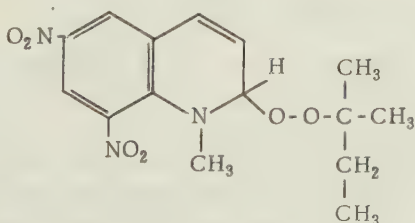
Die Herstellung des Reagenz sowie die Umsetzungen werden nach den Angaben von A. RIECHE und Mitarbeitern ²⁹⁾ durchgeführt.

1) Umsetzung mit tert. Amylhydroperoxyd

Molverhältnis R-OOH : Reagenz = 1 : 1.5

0.5 g Dinitrochinolinderivat (1.7 m Mol) in 10 ccm Eisessig werden mit 0.130 g tert. Amylhydroperoxyd (94.5proz., 1.18 m Mol) in 20 ccm Benzol versetzt und umgeschüttelt. Nach 3 Minuten fügt man Wasser bis zur Bildung zweier Schichten zu. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Benzol ausgewaschen, die vereinigten Benzollösungen mit NaHCO_3 neutralisiert und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 das Benzol i.V. abgezogen. Den gelben Rückstand löst man in wenig Benzol und fügt Petroläther bis zur Trübung z. In der Kälte fällt ein feinkristalliner gelber Niederschlag aus, der nach dem Absaugen über Paraffinöl i.V. getrocknet wird.

Ausbeute: 0.350 g = 87.8 % d.Th. Schmp.: 102-103°



$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ (337.3)

3.170 mg Substanz, 6.221 mg CO₂, 1.680 mg H₂O

ber. 53.40 % C 5.67 % H

gef. 53.55 % C 5.93 % H

4.700 mg Substanz, 0.536 ccm N₂ bei 24°/ 713 Torr

ber. 12.46 % N

gef. 12.30 % N

2. Umsetzung mit 2,7-Bis-hydroperoxy-2,7-dimethyl-octan

Molverhältnis R-OOH : Reagenz = 1 : 1.5

0.100 g Bishydroperoxyd (0.48 mMol) in 8 ccm Benzol

0.405 g Dinitrochinolinderivat (1.45 mMol) in 10 ccm Eisessig.

Nach dem Zusammenschütten der beiden Lösungen wird

a) nach 3 Minuten

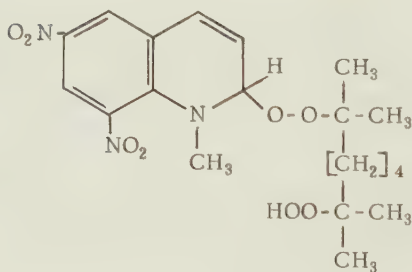
b) nach 23 Stunden

wie bei dem vorhergehenden

Versuch aufgearbeitet und umgefällt.

Man erhält in beiden Fällen ein gelbes, feinkristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von a) 139°, b) 137-138°, jedesmal unter Zersetzung.

Als Umsetzungsprodukte kommen in Frage:

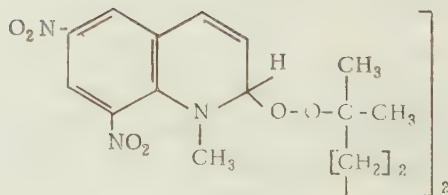


C₂₀H₂₉N₃O₈ (439.5)

ber. 54.66 % C

6.65 % H

0.56 % N



C₃₀H₃₆N₆O₁₂ (672.6)

ber. 53.56 % C

5.39 % H

12.50 % N

Analyse:

a) 3.562 mg Substanz, 7.200 mg CO₂, 1.800 mg H₂O
gef. 55.16 % C 5.65 % H

3.970 mg Substanz, 0.439 ccm N₂ bei 24°/716 Torr
gef. 11.97 % N

b) 2.501 mg Substanz, 5.060 mg CO₂, 1.270 mg H₂O
gef. 55.21 % C 5.68 % H

3.479 mg Substanz, 0.392 ccm N₂ bei 25°/710 Torr
gef. 12.06 % N

Reaktionen zwischen höheren Hydroperoxyden und dem Dinitrochinolinderivat sind nicht durchgeführt worden.

III. Polymerisationsversuche

Aus Methacrylsäuremethylester werden nach Zusatz von Alkylhydroperoxyden Blockpolymerisate hergestellt. Als Polymerisationsgefäße dienen braune 10 ccm Fläschchen (durch Stopfen mit Ligatur verschlossen), die man nach beendigter Polymerisation zerschlägt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 80°. Das Methacrylat wird stets zuvor frisch destilliert. Um vergleichbare Mengen an startfähigen Peroxygruppen zu erhalten, rechnen wir den Prozentgehalt an aktivem Sauerstoff in Atome um, die dann mit entsprechenden Molen Methacrylat umgesetzt werden. Die Mole Methacrylat werden dabei = 1 gesetzt. Die erhaltenen Polymerisate sind mit Ausnahme der durch höhere Konzentrationen an Kautschukhydroperoxyd gestarteten glasklare, farblose Produkte. Bei Anwendung höherer Konzentrationen an Kautschukhydroperoxyd sind sie schwach gelb gefärbt und nicht völlig klar. -

Orientierende Versuche mit Pliofilm ergeben, daß sich die mit H₂O₂ behandelte Folie bei 80° in Methacrylsäuremethylester völlig löst, unbehandelte Folie dagegen nur teilweise. Entsprechend ist das mit Plio-OOH gestartete Polymerisat glasklar.

IV. Viskositätsmessungen an Polymerisaten

Aus den einzelnen Polymerisaten werden mit Hilfe einer Handbohrmaschine kleine Späne herausgebohrt und in 25 ccm Meßkolben eingewogen. Nach Zugabe von etwa 20 ccm Chloroform wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Bohrspäne haben sich dann völlig gelöst. Vor der Auffüllung bis zur Meßmarke bleiben die Meßkolben jeweils noch ½ Stunde bei 20° in einem Thermostaten. Die Konzentration der Lösungen beträgt stets 0.7480 g/l CHCl₃. -

Tabelle 6

Viskositätsmessungen an Blockpolymerisaten von Methylmethacrylat

Starterkonz. in Atomen Aktiv-O-gegenüber Methacrylat = 1, Polym.- Temp. = 80°, c = 0,7480 g/l, t_{CHCl_3} = 84,9 sek.

Starter	Starterkonz.	Polym.-Zeit Sdn.	t_p sek.	$\eta_{sp} = \frac{L - L_0}{L_0}$	η_{sp}/c	$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0,3 \cdot \eta_{sp}}$	$\bar{P} = \frac{[\eta] - 0,009}{0,59 \cdot 10^{-4}}$
tertilär Anyhydro- peroxyd	$1 \cdot 10^{-4}$	37	119,8	0,4111	0,5496	0,4894	8142
	$1 \cdot 10^{-3}$	23	121,4	0,4299	0,5748	0,5091	8476
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	23	116,1	0,3675	0,4913	0,4426	7349
	$2 \cdot 10^{-3}$	23	108,8	0,2815	0,3764	0,3472	5732
	$2 \cdot 10^{-2}$	20	90,5	0,0659	0,0882	0,0869	1491
2,7-Bis- hydroperoxy- 2,7-dimethyl- ocetan	$1 \cdot 10^{-4}$	23	121,5	0,4311	0,5763	0,5105	8500
	$1 \cdot 10^{-3}$	23	117,7	0,3863	0,5165	0,4628	7631
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	23	113,1	0,3322	0,4441	0,4041	6697
	$2 \cdot 10^{-3}$	23	108,4	0,2768	0,370	0,3417	5639
Squalen- hydroperoxyd	$1,57 \cdot 10^{-4}$	38	135,7	0,5983	0,7999	0,6785	11350
	$1,09 \cdot 10^{-3}$	18	125,8	0,4817	0,6455	0,5643	9412
	$4,72 \cdot 10^{-3}$	18	116,2	0,3686	0,4929	0,4440	7373
Kautschuk- hydroperoxyd	$1 \cdot 10^{-4}$	40	125,0	0,4723	0,631	0,5529	9219
	$1 \cdot 10^{-3}$	23	125,9	0,4829	0,6456	0,5638	9404
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	23	120,7	0,4217	0,5637	0,5006	8332
	$2 \cdot 10^{-3}$	16	106,4	0,2532	0,3386	0,3146	5180
hydroperoxy- diester Pliofilm	$5,34 \cdot 10^{-5}$	15	121,5	0,4311	0,5763	0,5105	8500

Die Messungen erfolgen bei genau 20° in einem Ostwald-Kapillarviskosimeter mit folgenden Dimensionen:

Kapillardurchmesser	0.3 mm
Kapillarlänge	11.0 cm
Inhalt der oberen Kugel	0.5 ccm

Die Kapillare befindet sich in einem Glaszylinder, der mit einem Ultrathermostaten verbunden ist und von 20° warmem Wasser durchströmt wird. - Das Viskosimeter wird mit 3 ccm der jeweiligen Chloroformlösung gefüllt. - Die angegebenen Auslaufzeiten stellen Mittelwerte von je 5 Messungen dar (Differenz: ± 0.3 sek.).

Lebenslauf

Am 14. März 1930 wurde ich als Sohn des Rechtsanwalts Albrecht Löhr und seiner Ehefrau Margarete geb. Holtz in Gleiwitz/Oberschlesien geboren.

Nach vier Jahren Grundschule trat ich in die Oberschule ein, die ich in Gleiwitz, später in Oppeln und nach der Flucht 1945 in Friedrichshafen besuchte. Dort legte ich auch 1949 mein Abitur ab. Im Anschluß daran war ich in der Landwirtschaft sowie in einem Sägewerk tätig. Von Oktober 1950 bis zu meinem Chemotechniker-Examen im August 1952 besuchte ich die Chemieschule von Dr. Grübler in Isny/Allgäu.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1952/53 in Regensburg, wo ich nach fünf Semestern das Diplomchemiker-Vorexamen ablegte. Seit dem Wintersemester 1956/57 war ich an der Universität München immatrikuliert und bestand dort am Ende desselben Semesters das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen. Im März 1957 begann ich mit meiner Diplomarbeit, der sich nach ihrer Beendigung im Juni 1958 die vorliegende Arbeit anschloß.

